

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日

2002年8月29日 (29.08.2002)

PCT

(10)国際公開番号

WO 02/066233 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>: B29C 55/14, C08J 9/00, H01M 2/16

市 西京区御陵峰ヶ堂 2-18-4 Kyoto (JP). 萩野 繼一 (OGINO,Koichi) [JP/JP]; 〒569-0802 大阪府 高槻市 北園町 7-19 Osaka (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP02/01304

(74)代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA,Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).

(22)国際出願日: 2002年2月15日 (15.02.2002)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(30)優先権データ:  
特願2001-45203 2001年2月21日 (21.02.2001) JP  
特願2001-401282 2001年12月28日 (28.12.2001) JP

(84)指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日本理化株式会社 (NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒612-8224 京都府 京都市 伏見区葭島矢倉町13番地 Kyoto (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(72)発明者; および  
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 定光清 (SADAMITSU,Kiyoshi) [JP/JP]; 〒614-8347 京都府 八幡市 橋本平野山 85-2 Kyoto (JP). 池田直紀 (IKEEDA,Naoki) [JP/JP]; 〒619-0225 京都府 相楽郡木津町木津川台 2-8-5 Kyoto (JP). 保木学 (HOKI,Manabu) [JP/JP]; 〒610-0102 京都府 城陽市 久世芝が原 131-64 Kyoto (JP). 長田健一郎 (NAGATA,Kenichiro) [JP/JP]; 〒610-1103 京都府 京都

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: SUCCESSIVELY BIAXIAL-ORIENTED POROUS POLYPROPYLENE FILM AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54)発明の名称: 多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルム及びその製造方法

(57)Abstract: A successive biaxial-orientation process which comprises extruding a molten polypropylene resin composition containing a nucleating agent of  $\beta$ -crystal through a T-die, cooling the extruded melt on a chill roll, stretching the obtained raw sheet in the lengthwise direction, and then stretching the resulting sheet in the widthwise direction to thereby obtain a biaxially oriented film, wherein the degree of orientation of  $\beta$ -crystal of the lengthwise stretched sheet is adjusted to less than 0.3 by the following process (I) and/or the process (II) and the resulting sheet is annealed at need and then stretched in the widthwise direction: Process (I) of melting a polypropylene resin composition containing needle crystals of a specified nucleating agent of  $\beta$ -crystal at such a temperature that is the melting point of the polypropylene resin or above and lower than the lowest temperature at which the nucleating agent can be dissolved in the polypropylene resin and then extruding the resulting resin composition through a T-die at the temperature, and Process (II) of adjusting the neck-in in the lengthwise stretching to 25 to 55 %. The obtained porous polypropylene films are excellent in breakage resistance in manufacturing and thickness uniformity, have high void contents and high air permeability, and are suitable for battery separators.

WO 02/066233 A1

[統葉有]



## (57) 要約:

開示されているのは、 $\beta$ 晶核剤含有ポリプロピレン系樹脂組成物の溶融物をTダイから押し出し、チルロール上で冷却して得られる原反シートを縦延伸し、次いで横延伸する逐次二軸延伸法であって、下記(I)法及び／又は(II)法により、縦延伸シートの $\beta$ 晶の配向度を0.3未満とし、必要に応じアニーリング処理し、次いで、横延伸して得られる二軸延伸フィルムである：

(I) 法：特定の $\beta$ 晶核剤の針状結晶を含むポリプロピレン系樹脂組成物を、ポリプロピレン系樹脂の融点以上で、 $\beta$ 晶核剤のポリプロピレン系樹脂溶融物に対する溶解温度未満の温度で溶融し、同温度でTダイから押し出す。

(II) 法：縦延伸時のネックイン率を25～55%とする。

得られる多孔性ポリプロピレンフィルムは、製造時の耐破断性が良好で、厚み均一性に優れ、且つ空孔率及び透気性が高く、更に電池セパレーターに使用するのに有用である。

## 明細書

### 多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルム及びその製造方法

#### 技術分野

5

本発明は、微細な多数の連続貫通孔を有する多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルム、その製造方法、及び、該フィルムからなる電池セパレーター等に関する。

10

#### 背景技術

ポリプロピレンには、 $\alpha$ 晶や $\beta$ 晶等の結晶形態が存在するが、特定の結晶化条件や $\beta$ 晶核剤を配合することにより $\beta$ 晶を優先的に生成させることができる。 $\beta$ 晶は熱的及び力学的な要因で安定な $\alpha$ 晶に結晶転移することが知られており、近年、延伸過程で生じるその結晶転移を利用した連続貫通孔を有する透気性ポリプロピレンフィルムの製造方法がいくつか提案されている（特開平7-118429号、特開平9-176352号、特開平9-255804号、特開平6-100720号）。しかしながら、 $\beta$ 晶を利用した多孔形成機構は複雑であり、未だ明らかにされていない。このため、これらの方で安定的に多孔性フィルムを生産するまでには至っていない。

上記公報はいずれも、多孔性フィルムを得るために、延伸前の原反シートにできるだけ多くの $\beta$ 晶を生成させ、次いで最適温度で延伸することを推奨しており、 $\beta$ 晶含量の指標としてX線回折測定から求まるK値を採用している。K値1.0は $\beta$ 晶含量100%を表し、当該K値が高いものほど透気性の高い多孔性フィルムが得易いとの認識の下、例えば、特開平9-255804号では0.7以上、好ましくは0.8~0.98のK値を推奨している。また推奨延伸温度は、縦延伸で約50~100℃程度、横延伸で約100~150℃程度である。

これら推奨されるK値は特定の $\beta$ 晶核剤を配合することで、特別な結晶化条件によらずとも比較的容易に達成されるが、高いK値を有するシートを推奨される

温度条件で延伸しても、必ずしも透気性の高い多孔性フィルムは得られない。

例えば、延伸時の歪み速度は、多孔形成に影響して、特に横延伸時の歪み速度が速くなると多孔形成が阻害される傾向が強く、通常の無孔ポリプロピレン二軸延伸フィルム製造の一般的な横延伸歪み速度60倍／分（又は100%/秒）以

5 上で延伸すると、全く多孔化しない場合もある。歪み速度は、延伸方向における試料寸法Dに対する延伸速度Vの比V/D（又は100V%/D）として求められ、特開平6-100720号では多孔化するための条件として10倍/分（17%／秒）未満の極めて遅い歪み速度（縦方向及び横方向）を推奨している。しかしながら、歪み速度の低下は、生産性の悪化に繋がるので好ましくない。

10 また、高いK値、好ましい延伸温度及び遅い歪み速度を適用しても多孔化しない場合もあり、 $\beta$ 晶を利用した多孔化機構は複雑で、未だ安定的な工業的製造条件は確立されておらず改善の余地があった。

その他、多孔化以外の問題点として、これまでフィルム製造時の破断が大きな問題となっていた。炭酸カルシウム等のフィラー充填型の多孔性フィルムに比べ  
15 て $\beta$ 晶を利用する場合は破断性は改善されるものの未だ満足できるものではなく、更なる改善が望まれていた。

近年、多孔性ポリプロピレンフィルムは、その特性を利用して様々な分野で利用されている。具体的には、その透湿性を利用して紙おむつ、生理用品、包装材料として、また印刷特性を利用して合成紙、壁紙材料として、更にその分離特性  
20 を利用して濾過膜、電池セパレーターとしての応用がなされている。

特に最近の電子機器の急速な普及に伴い電池セパレーターとしての利用が盛んである。 $\beta$ 晶を利用した多孔性ポリプロピレンフィルムの電池セパレーターへの応用例として特開2000-30683号等これまでいくつかの提案がある。

電池セパレーターの諸物性の中で、特に重要な方に電気抵抗がある。電気抵抗は、陽極と陰極との間でセパレーターを通じて流れる電流に対する抵抗の測定値であり、ガーレ透気度と孔径との積と比例関係にあることが知られている（「化学工業」1月号(1997)又はR.W.Callahan等、The Tenth International Seminar on Primary and Secondary Battery Technology and Application, March 1-4, 1993）。当該電気抵抗値は、一般にできるだけ低い方が望ましく、具

体的には厚み 1 m i 1 (25 μm)当たりの電気抵抗値が 300 hm · in 未満、より好ましくは 200 hm · in 未満とされている。

特開 2000-30683 号では、縦及び横延伸時の温度と延伸倍率、更に総延伸範囲を含むいくつかの推奨延伸条件が記載されている。しかしながら、特開 5 2000-30683 号に記載の多孔性フィルムを用いた電池セパレーターは、厚みの均一性の点で必ずしも満足できるものではなく、また、該公報に記載の推奨延伸条件を適用しても、必ずしも電池セパレーターに要求される電気抵抗を満足する多孔性フィルムが得られるとは限らない。

従って、更なる当該多孔形成の機構の解明と、その機構に合致した最適な工業 10 的製造方法の確立が望まれていた。特に、従来は、多孔性フィルムの厚みの均一性が十分ではなく、そのために、フィルム特性の均一性、例えば、透気度、引張特性、電気抵抗、空孔率等の均一性が十分満足できないものであり、製造されたフィルムは箇所によって上記フィルム特性にばらつきがあった。従って、厚みの均一性に優れた多孔性フィルム及びその製造法を開発することが要請されている。

15 本発明は、かかる問題点を解消し、特に、厚みの均一性が高く、空孔率及び透気性が高いフィルムであって、好ましくは電池セパレーターに要求される電気抵抗を満足する多孔性ポリプロピレンフィルムを提供することを目的とする。

更に、本発明は、製造時にフィルムが破断しにくく、かかる多孔性ポリプロピレンフィルムを安定して且つ高い歪み速度で製造する方法を提供することを目的 20 とする。

### 発明の開示

本発明者らは、上記課題に鑑み銳意研究を行った結果、以下の(I)法及び/又 25 は(II)法で縦延伸後のシートの β 晶ラメラ層を一定の方向へ配向せしめることにより、続く横延伸工程で多孔形成が促進され、最終的に得られる二軸延伸フィルムの厚さの均一性が向上すると共に、空孔率及び透気性が高く、風合いが良好で、更に電池セパレーターに要求される電気抵抗をも満足する多孔性ポリプロピレンフィルムが得られることを見出した。

- (I)法： $\beta$ 晶核剤であるアミド系化合物を針状結晶とし、当該針状結晶を含有するポリプロピレン系樹脂組成物をTダイから押し出す際の樹脂温度をポリプロピレンの融点以上、且つアミド系化合物のポリプロピレン系樹脂溶融物に対する溶解温度未満とし、更にアミド系化合物の針状結晶が存在する状態でTダイから  
5 ポリプロピレン系樹脂組成物の溶融物を押し出す。
- (II) 法：縦延伸時のネックイン率を25%以上55%以下とする。
- 特開平8-197640号では、当該アミド系化合物の針状結晶を含むポリプロピレン系樹脂組成物を、ポリプロピレン系樹脂の融点以上、且つアミド系化合物のポリプロピレン系樹脂溶融物に対する溶解温度未満の樹脂温度で押し出し成  
10 形して、結晶ラメラ層を配向せしめる方法が提案されており、これにより、ポリプロピレン系樹脂成形体の剛性及び熱変形温度が改善できる旨記載されているが、かかる方法を用いて延伸フィルム製造用のポリプロピレン原反シートを製造すること、及びかかる原反シートを延伸した場合に多孔化が促進することは何ら示唆されていない。
- 15 又、従来の2軸延伸フィルム製造においては、例えば、「高分子加工One Point第2巻「フィルムをつくる」」1998年10月5日、共立出版発行第48頁に記載されているように、フィルムの均一性の点から縦延伸工程におけるネックイン率をできる限り小さくすることが通常であり、上記のようにネックイン率を増加させることにより $\beta$ 晶ラメラ層が配向して多孔形成が促進されること  
20 は、驚くべきことであった。
- 更に、上記の(I)法及び／又は(II)法により、 $\beta$ 晶ラメラ層を一定の方向へ配向せしめた縦延伸シートを得ることにより、横延伸工程でフィルムが破断しにくくなると共に横延伸歪み速度を増大できるという効果も奏されることが見出された。
- 25 更に、本発明者の研究によれば、当該縦延伸工程と横延伸工程の間で、特定条件下でのアニーリング処理を行うと、更に多孔形成が促進され、得られる二軸延伸フィルムの前記諸物性が更に改善されると共に、耐破断性が損なわれることなく、横延伸時の歪み速度も一段と大きくできることを見出した。
- 本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものであり、特に、下記の多孔性

ポリプロピレンフィルム、その製造方法及び電池セパレーターを提供するものである。

項1 ポリプロピレン系樹脂及び $\beta$ 晶核剤を含有する $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリ

プロピレン逐次二軸延伸フィルムであって、フィルムの厚み均一性が0.1以下

5 であり、電子顕微鏡を用いたフィルムの縦及び横方向に沿った断面観察で下記

(a)及び(b)の多孔構造を示すことを特徴とする $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロピレ

ン逐次二軸延伸フィルム：

(a)横方向に沿った断面：縦方向に沿った断面像に比べて、多くのラメラ断面が

存在する。当該ラメラ断面間に多数の空孔が有り、当該空孔の厚み方向の最大孔

10 径及び横方向の最大孔径はそれぞれ0.1~5μm及び1~50μmで、厚み方

向の最大孔径/横方向の最大孔径の比は1/2~1/20である；

(b)縦方向に沿った断面：横方向に沿った断面像に比べて、ラメラ断面が少ない

か又は存在しない。多数の空孔が有り、当該空孔の厚み方向の最大孔径及び縦方

向の最大孔径はそれぞれ0.1~5μm及び1~50μmで、厚み方向の最大孔

15 径/縦方向の最大孔径の比は1/2~1/20である。

項2 ポリプロピレン系樹脂及び $\beta$ 晶核剤を含有する $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリ

プロピレン逐次二軸延伸フィルムであって、フィルムの厚み均一性が0.07~

0.04であることを特徴とする上記項1に記載の $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロ

ピレン逐次二軸延伸フィルム。

20 項3 ASTM D726に従って測定したガーレ透気度が10~100sec

/10mlであり、空孔率が30~65%である上記項1又は2に記載の $\beta$ 晶核剤含

有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルム。

項4 ガーレ透気度と平均孔径から下記の式に従い算出した電気抵抗推定値R

が、30 ohm·in/mil未満である上記項1~3のいずれかに記載の $\beta$ 晶

25 核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルム：

$$R = 25 (4.2 t_{Gur} d) / L$$

[式中、Rは31重量%KOH溶液中のフィルムの電気抵抗の推定値(ohm·

in/mil)を示し、 $t_{Gur}$ はASTM D726に従って測定したガーレ透氣

度(sec/10ml)を示し、dは水銀圧入法により求めた平均孔径(μm)

を示し、Lはフィルム厚み ( $\mu\text{m}$ ) を示す]。

項5 平均孔径が、バブルポイント法 (J I S K 3832) で測定した場合に  $0.04 \sim 0.06 \mu\text{m}$  であり、水銀圧入法で測定した場合に  $0.10 \sim 0.50 \mu\text{m}$  であり、

5 フィルム断面の電子顕微鏡 (S E M) 観察から求めた場合に、フィルム厚み方向の最大孔径が  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、厚み方向に垂直な方向の最大孔径が  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  であり、

J I S Z 0208 に準拠して測定した透湿度が、 $3000 \sim 6000 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$  であり、

10 J I S K 7127 に準拠して測定した引張強度が縦方向及び横方向共に  $50 \sim 100 \text{ MPa}$  であり、

純水の代わりに界面活性剤 (ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム (エチレンオキシド付加モル数 = 3 モル)) の  $0.25$  重量% 水溶液を用いた以外は J I S L 1092 に準拠して測定した耐水圧が  $200 \sim 400 \text{ kPa}$

15 a である

ことを特徴とする上記項1～4のいずれかに記載の  $\beta$  晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルム。

項6  $\beta$  晶核剤が、(1) N, N'-ジフェニルヘキサンジアミド、N, N'-ジシクロヘキシルテレタルアミド及びN, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタ

20 レンジカルボキサミドからなる群から選択される少なくとも 1 種、

(2) N, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジベンゾイル-1, 5-ジアミノナフタレン、N, N'-ジベンゾイル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン及びN, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-1, 4-ジアミノシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも 1 種、

25 (3) N-シクロヘキシル-4-(N-シクロヘキサンカルボニルアミノ) ベンズアミド及びN-フェニル-5-(N-ベンゾイルアミノ) ペンタンアミドからなる群から選択される少なくとも 1 種、又は

(4) 上記(1)～(3)のアミド系化合物の 2 種以上の混合物

である上記項1～5のいずれかに記載の  $\beta$  晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次

二軸延伸フィルム。

項 7  $\beta$  晶核剤及びポリプロピレン系樹脂を含有するポリプロピレン系樹脂組成物の溶融物をTダイから押し出し、チルロール上で冷却して得られる $\beta$ 晶含有ポリプロピレン原反シートを縦延伸し、次いで横延伸する逐次二軸延伸工程により上記項1に記載の $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルムを製造する方法であって、以下の(I)法及び/又は(II)法を行うことにより、縦延伸後に得られるシートのX線回折測定により求めた $\beta$ 晶の結晶格子(300)面の極図形から算出した $\beta$ 晶の配向度を0.30未満とすることを特徴とする $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルムの製造方法：

10 (I) 法： $\beta$ 晶核剤として項6に記載のアミド系化合物の針状結晶及びポリプロピレン系樹脂を含有するポリプロピレン系樹脂組成物を調製し、ポリプロピレン系樹脂の融点以上であってアミド系化合物の針状結晶がポリプロピレン系樹脂の溶融物に溶解する温度未満の温度(T1)において、該 $\beta$ 晶核剤の針状結晶を含有するポリプロピレン系樹脂組成物を溶融し、上記温度(T1)において、アミド系化合物の針状結晶が存在する状態で溶融ポリプロピレン系樹脂組成物をTダイから押し出す。

(II) 法：縦延伸時のネックイン率を25%以上55%以下とする。

項 8 縦延伸後のシートを、130~160℃で1~300秒間、縦方向に縦延伸率0~30%で延伸しながらアニーリング処理し、次いで横延伸することを特徴とする上記項7に記載の多孔性フィルムの製造方法。

項 9 横延伸工程において、延伸温度120~155℃、延伸倍率4~10倍で、100~300%/secの横延伸歪み速度で横延伸することを特徴とする上記項7又は8に記載の多孔性フィルムの製造方法。

項 10 上記項4に記載の $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルムを含む電池セパレーター。

項 11 上記(I)法において、ネックイン率を35%以上55%以下とすることにより、上記 $\beta$ 晶の配向度を0.28未満とする上記項7に記載の多孔性フィルムの製造方法。

項 12 上記(II)法において、上記ネックイン率を40%以上55%以下とす

ることにより、上記 $\beta$ 晶の配向度を0.27未満とする上記項7に記載の多孔性フィルムの製造方法。

項13 縦延伸後のシートを、140～150℃で1～60秒間、縦方向に縦延伸率0～20%で延伸しながらアニーリング処理し、次いで横延伸すること5を特徴とする上記項7に記載の多孔性フィルムの製造方法。

項14 縦延伸後のシートを、145～150℃で1～10秒間、縦方向に縦延伸率0～10%で延伸しながらアニーリング処理し、次いで横延伸することを特徴とする上記項7に記載の多孔性フィルムの製造方法。

項15 原反シートの $\beta$ 晶含量が、60～90%である上記項7に記載の多孔10性フィルムの製造方法。

項16 前記(II)法において、原反シートが、 $\beta$ 晶核剤とポリプロピレン系樹脂とから得られたペレットを溶融し、得られた200～280℃の溶融樹脂をTダイから押し出し、得られた溶融シートを110～130℃で10～60秒間冷却及び結晶化することにより得られる上記項7に記載の製造法。

項17  $\beta$ 晶核剤が、(1)N, N'-ジフェニルヘキサンジアミド、N, N'-ジシクロヘキシルテレタルアミド及びN, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフトレンジカルボキサミドからなる群から選択される少なくとも1種、15

(2)N, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジベンゾイル-1, 5-ジアミノナフタレン、N, N'-ジベンゾイル-1,

20 4-ジアミノシクロヘキサン及びN, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-1, 4-ジアミノシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも1種、

(3)N-シクロヘキシル-4-(N-シクロヘキサンカルボニルアミノ)ベンズアミド及びN-フェニル-5-(N-ベンゾイルアミノ)ペンタンアミドからなる群から選択される少なくとも1種、又は

25 (4)上記(1)～(3)のアミド系化合物の2種以上の混合物である上記項10に記載の電池セパレーター。

#### 図面の簡単な説明

図1は、ネックイン率15%及び45%で得られた縦延伸シートのX線回折像である。

図2は、縦延伸シートにおける $\beta$ 晶ラメラの配向概念図である。

図3は、ネックイン率45%で得られた縦延伸シートを横延伸して得られた本  
5 発明の多孔性二軸延伸フィルムの断面の電子顕微鏡（SEM）写真（1000倍）であり、（A）は該多孔性二軸延伸フィルムの横方向（TD）に沿った断面像を示し、（B）は縦方向（MD）に沿った断面像を示す。

図4は、ネックイン率45%で得られた縦延伸シートを横延伸して得られた本  
発明の多孔性二軸延伸フィルムの断面の構造を示す概念図である。

10 図5(i)及び(ii)は、それぞれ実施例A（本発明の(I)法により多孔性フィルムを製造した例）及び実施例1（本発明の(I)法を採用することなく、(II)方により多孔性フィルムを製造した例）に準じて調製した縦延伸前の原反シートの顕微鏡写真である。

15 図6は、本発明の(I)法及び(II)法による多孔性フィルムの製造工程を示す概念  
図である。

図面において、符号は次の意味を示す。

1	$\beta$ 晶ラメラ
2	ラメラ断面
3	空孔
20 4	延伸部
Xt	横方向の最大孔径
Xm	縦方向の最大孔径
Y	厚み方向の最大孔径
11p	$\beta$ 晶核剤の柱状結晶
25 11n	$\beta$ 晶核剤の針状結晶
22	固化したポリプロピレン系樹脂
23	溶融ポリプロピレン系樹脂
24	ポリプロピレン系樹脂の $\beta$ 晶ラメラ
31	空孔

発明の詳細な記載

本発明は、縦延伸後に得られるシートのX線回折測定により求めた $\beta$ 晶の結晶格子(300)面の極図形から算出した $\beta$ 晶の配向度を0.30未満とすることを特徴とするものである。本発明では、該配向度を0.30未満とするために、前記(I)法又は(II)法を行うか、又は(I)法と(II)法とを併用する。

本発明の(I)法は、ポリプロピレン系樹脂の $\beta$ 晶が配向した原反シートを用いて、縦延伸及び横延伸をする方法である。即ち、 $\beta$ 晶核剤であるアミド系化合物の針状結晶を析出させたポリプロピレン系樹脂組成物を、該アミド系化合物の針状結晶の溶融ポリプロピレン系樹脂への溶解温度未満の温度でTダイから押し出すと、該針状結晶が配向する。こうして得られるTダイからの押出物を冷却すると、得られる原反シート中には、上記アミド系化合物の針状結晶に沿ってポリプロピレン系樹脂の $\beta$ 晶が配向結晶化する。得られる原反シートを縦延伸すると、縦延伸シート中の $\beta$ 晶の上記配向度が0.30未満となる。

また、本発明の前記(II)法は、原反シートの縦延伸の際のネックイン率を調整する方法である。通常の方法により得られる原反シートを縦方向に延伸すると、原反シートは幅方向すなわち横方向に収縮してシート幅は減少する。本発明のネックイン率はかかる収縮率を意味する。本発明の(II)法では、縦延伸工程でかかるネックイン率を25%以上、好ましくは35%以上、より好ましくは40%以上55%以下にすることを特徴とする。ネックイン率の増加に伴い、 $\beta$ 晶ラメラ層の配向が増し、縦延伸シート中の $\beta$ 晶の上記配向度が0.30未満となる。

上記(I)法及び／又は(II)法により得られる縦延伸シートを、続く横延伸工程に供することにより、多孔形成が促進され、速い歪み速度を適用しても多孔形成がスムーズに進行して、高い透気性を有する多孔性フィルムが得られる。

多孔性ポリプロピレン系樹脂逐次二軸延伸フィルム

前記のように、本発明の多孔性ポリプロピレン系樹脂逐次二軸延伸フィルムは、ポリプロピレン系樹脂及び $\beta$ 晶核剤を含有し、厚さの均一性に優れたフィルムで

あり、電子顕微鏡を用いたフィルムの縦及び横方向に沿った断面観察で下記(a)及び(b)の多孔構造を示す、 $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルムである。

(a)横方向に沿った断面：縦方向に沿った断面像に比べて、多くのラメラ断面が存在する。当該ラメラ断面間に多数の空孔が有り、当該空孔の厚み方向及び横方向の最大孔径はそれぞれ0.1～5 μm及び1～50 μmで、厚み方向の最大孔径／横方向の最大孔径の比は1/2～1/20である。

(b)縦方向に沿った断面：横断面像に比べて、ラメラ断面が少ないか又は存在しない。多数の空孔が有り、当該空孔の厚み方向及び縦方向の最大孔径はそれぞれ0.1～5 μm及び1～50 μmで、厚み方向の最大孔径／縦方向の最大孔径の比は1/2～1/20である。

本発明のフィルムが前記のような多孔構造を有する理由は、未だ完全には解明されていないが、次のように推察される。

即ち、前記のように、当該(I)法及び／又は(II)法により、縦延伸完了後の縦延伸シートにおいては、 $\beta$ 晶ラメラ層が縦方向に配向している。より詳しくは、当該縦延伸シートのX線回折測定により求めた $\beta$ 晶の結晶格子(300)面の極図形から算出した $\beta$ 晶の配向度が0.30未満となる。次いで、縦方向に配向した結果、幅方向に積層したラメラ層を含んだ縦延伸シートを、横延伸すると、積層したラメラ層が引き離され、ラメラ層間に空孔が形成され、その結果上記(a)及び(b)に記載の構造を有するに至ると推察される。

この点について、まず、縦延伸時のネックイン率を25%以上55%以下とする(II)法をもとに更に詳述すると次の通りである。

図1にそれぞれネックイン率15%及び45%で得られた縦延伸シートのX線回折像を示す。縦延伸は、K値0.96の $\beta$ 晶原反シートを用いて、延伸温度及び倍率それぞれ90℃及び4倍の条件で行った。X線回折測定は、シートの厚み方向(THROUGH方向)、シートの幅方向(EDGE方向)及び縦方向(END方向)から行った。

EDGE方向の回折像を比較すると、ネックイン率15%で現れた $\beta$ 晶由來の結晶格子面(300)の回折ピークがネックイン率45%では消失しているのが

り、当該空孔の厚み方向の最大孔径（Y）及び縦方向の最大孔径（Xm）はそれぞれ0.1～5μm及び1～50μmで、厚み方向の最大孔径（Y）／縦方向の最大孔径（Xm）の比は1／2～1／20である。

尚、上記横方向の最大孔径（Xt）、縦方向の最大孔径（Xm）及び厚み方向の最大孔径（Y）は、後述する実施例の欄の【孔径】の項に記載の方法により測定されるものである。厚さ方向の最大孔径（Y）は、横方向に沿った断面（TD断面）及び縦方向に沿った断面（MD断面）の双方を観察し、厚さ方向の孔径が最大の空孔について求めたものである。

上述のネックイン率15%及び45%の縦延伸シートのそれぞれを、140℃で6.0倍横延伸して得られた二軸延伸フィルムは、ASTM D726に従つて測定したガーレ透気度（sec/10ml）が、それぞれ100（後述の比較例1）及び12（後述の実施例1）であり、後者が前者に比べて高い透気性を示した。これはラメラ層の配向度の増大が多孔形成を促進したためと推察される。

一方、(I)法は縦延伸の前工程、すなわち原反シートの製造時に、予め $\beta$ 晶ラメラ層を配向させる方法であり、前記(II)法で示したネックイン率を45%に増大させた場合と同様の効果を有する。

すなわち、 $\beta$ 晶核剤である前記項6に記載のアミド系化合物を溶融ポリプロピレン系樹脂に完全溶解させた後冷却することにより、該アミド系化合物をポリプロピレン系樹脂中で再結晶させて針状結晶とし、当該針状結晶を含有するポリプロピレン系樹脂組成物を、ポリプロピレンの融点以上であって、且つ、アミド系化合物のポリプロピレン系樹脂溶融物に対する溶解温度未満の樹脂温度でTダイから押し出すと、せん断力により当該アミド系化合物の針状結晶は樹脂の流れ方向に配向する。更にかかる配向した針状結晶を結晶核として、ポリプロピレン系樹脂が $\beta$ 晶へと結晶化する。この原反シートを得た時点ですでに $\beta$ 晶ラメラ層は配向しており、その配向度が0.30未満となっている場合もあるが、通常のように原反シートを縦延伸することにより $\beta$ 晶ラメラ層の配向度が更に向上升して縦延伸シートにおける $\beta$ 晶ラメラ層の配向度は0.30未満となる。その結果、当該 $\beta$ 晶ラメラ層はシート幅方向に積層するように配向して、ネックイン率を増大させた時と同様の配向状態をとるものと考えられる。

従って、(I)法を採用した場合は、続く縦延伸工程で(II)法のようにネックイン率を上げる必要は必ずしもない。しかし、(I)法及び(II)法を組み合わせることで、 $\beta$ 晶ラメラ層の配向度を更に上げることが可能であり、多孔形成を最大限に促進することが可能となる。

- 5 (I)法に用いるポリプロピレン系樹脂組成物は、 $\beta$ 晶核剤である前記項6に記載の当該アミド系化合物の針状結晶を含有する。かかるポリプロピレン系樹脂組成物の調製は、次の様に行われる。ポリプロピレン系樹脂に当該アミド系化合物を配合した後、当該アミド系化合物のポリプロピレン系樹脂溶融物に対する溶解温度以上にて溶融混練を行い、一旦アミド系化合物をポリプロピレン系樹脂溶融  
10 物に均一溶解させる。次に、この溶融樹脂を冷却すると、ポリプロピレン系樹脂中にアミド系化合物が針状結晶として析出する。溶融混練する前の当該アミド系化合物の結晶形態は通常柱状結晶であり、これをポリプロピレン系樹脂溶融物中で均一溶解、次いで冷却することにより結晶形態が針状へと変化する。従って、溶融混練時の温度が、当該アミド系化合物のポリプロピレン系樹脂溶融物に対する溶解温度未満では、針状結晶とならない。更に当該アミド系化合物が柱状結晶のままでは、続くTダイ押し出し及び結晶化工程において $\beta$ 晶ラメラ層の配向度は上がらない。

- 図5の(i)及び(ii)に、それぞれ、後述の実施例A（本発明の(I)法により多孔性フィルムを製造した例）及び実施例1（本発明の(I)法を採用することなく、  
20 (II)法により多孔性フィルムを製造した例）に準じて調製した縦延伸前の原反シートの顕微鏡写真を示す。顕微鏡観察は、200°Cのホットプレート上でポリプロピレン系樹脂を溶融させた状態で行った。

- 図5の(i)から、(I)法を用いて調製した原反シートでは、樹脂の流れ方向（MD方向）に沿ってアミド系化合物の針状結晶が配向している様子が分かる。一方、  
25 図5の(ii)から、(I)法を用いることなく調製した原反シートでは、樹脂の流れ方向（MD方向）に対するアミド系化合物の柱状結晶の明確な配向性はないことが分かる。

以上の(I)法及び(II)法による多孔性フィルムの製造工程は、例えば、図6に記載の概念図に示すようになっているものと考えられる。

- 即ち、(I)法では、図6の「(I)法」に示すように、まず、前記 $\beta$ 晶核剤の針状結晶11nと固体のポリプロピレン系樹脂を含有するペレットを得ておき(I-1)、これを、ポリプロピレン系樹脂の融点以上であってアミド系化合物針状結晶のポリプロピレン系樹脂の溶融物に対する溶解温度未満の温度(T1)で溶融して、
- 5 上記針状結晶11nと溶融ポリプロピレン系樹脂23を含む溶融樹脂組成物を得る(I-2)。こうして得られる溶融樹脂組成物を、上記温度(T1)において、アミド系化合物の針状結晶11nが存在する状態でTダイから押し出すと、樹脂の流れに沿って該針状結晶11nが配向し、押し出された溶融シートには該針状結晶11nが配向した状態で含まれる(I-3)。チルロールでの冷却に伴い、該針
- 10 状結晶11nに沿ってポリプロピレン系樹脂が結晶化するので、ポリプロピレン系樹脂の $\beta$ 晶ラメラ24が配向した状態で存在する原反シートが得られる(I-4)。次いで、原反シートを縦延伸すると更に $\beta$ 晶ラメラ24の配向性が高まる(I-5)。次いで、横延伸すると、 $\beta$ 晶ラメラの間に空孔31が生じて、多孔性フィルムとなる(I-6)。
- 15 一方、(II)法では、図6の「(II)法」に示すように、まず、 $\beta$ 晶核剤の柱状結晶11p(針状結晶でもよい)と固体のポリプロピレン系樹脂を含有するペレットを得る(II-1)。次いで、該ペレットを溶融させるが、その際の温度条件は問わない。
- 該ペレットを、ポリプロピレン系樹脂の融点以上であって $\beta$ 晶核剤の結晶がポリプロピレン系樹脂の溶融物に溶解する温度未満の温度(T2)で溶融すると、上記柱状結晶11pと溶融ポリプロピレン系樹脂23を含む溶融樹脂組成物が得られる(II-2)。こうして得られる溶融樹脂組成物を、上記温度(T2)において、アミド系化合物の柱状結晶11pが存在する状態でTダイから押し出すと、樹脂の流れに沿って該柱状結晶11pは若干配向するが、針状結晶の場合に比し
- 20 25 その配向度は低く、押し出された溶融シートには該柱状結晶11pが無配向に近い状態で含まれる(II-3)。チルロールでの冷却に伴い、該針状結晶11nに沿ってポリプロピレン系樹脂が結晶化するので、ポリプロピレン系樹脂の $\beta$ 晶ラメラ24がほぼ無配向状態で存在する原反シートが得られる(II-4)。
- 一方、上記ペレットを、ポリプロピレン系樹脂の融点以上であって $\beta$ 晶核剤の

結晶がポリプロピレン系樹脂の溶融物に溶解する温度以上の温度（T<sub>3</sub>）で溶融し（II-2a）、同温度（T<sub>3</sub>）でTダイから押し出すと（II-3a）、チルロール上の冷却結晶化工程においてβ晶核剤の針状結晶が無配向状態で析出し、析出したβ晶核剤結晶に沿って結晶化したポリプロピレン系樹脂のβ晶ラメラ24が無配向状態で存在する原反シートが得られる（II-4a）。

次いで、上記ポリプロピレン系樹脂のβ晶ラメラ24が無配向状態で存在する原反シートを25～55%の高いネックイン率で縦延伸すると、該β晶ラメラ24が配向する（II-5）。次いで、横延伸すると、β晶ラメラの間に空孔31が生じて、多孔性フィルムとなる（II-6）。

必要ならば、本発明では、縦延伸後、横延伸前に、縦延伸シートを特定条件下でアニーリング処理することができ、これにより、続く横延伸で、更に多孔形成が促進され、空孔率及び透気性が改善される。かかるアニーリング処理では、β晶ラメラ層の配向度を保持しつつ、β晶の一部又は全てがα晶ラメラ層に結晶転移し、かかる結晶形の変化が多孔形成を更に促進しているものと考えられるが、詳細は不明である。

前記の多孔構造を有する本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムは、通気性、透湿性に優れているだけでなく、防漏性、機械強度にも優れている。そのため、本発明のフィルムは、簡易雨具、簡易作業服等の透湿防水衣料、衛生製品（例えば、紙おむつ（使い捨ておむつ、パンツ型おむつ等）、生理用ナプキン等の生理用品、失禁パッド等の吸収性物品、ベッドシーツ等の衛生用品等）、防水シート、壁紙等の建築材料、除湿剤、脱酸素剤、ケミカルカイロ等の各種包装材料、合成紙、濾過膜や分離膜、医療材料及び農業用マルチシート、さらに電池や電気分解等に使われる電池セパレータ等の分野で広く利用することができる。

特に、本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムは、高い厚み均一性を有しており、フィルムの厚みの均一性は0.1以下、特に0.1～0.04、好ましくは0.07～0.04である。この物性を有するために、本発明フィルムは、フィルム特性、例えば、透気度、引張特性、電気抵抗、空孔率等の均一性に優れているため、フィルムの箇所によってこれら物性のばらつきがほとんどなく、また生産安定性の点で有利である。

本発明において、「フィルムの厚みの均一性」とは、得られた多孔性フィルムの幅方向の中心線（即ち、フィルムの幅を二等分する点を縦方向につないだ中心線）に沿って、縦方向に1 cm間隔で100点について、フィルムの厚みを膜厚計で測定し、平均厚み（ $T_{ave}$ ）、最大厚み（ $T_{max}$ ）及び最小厚み（ $T_{min}$ ）を  
5 求め、式  $(T_{max} - T_{min}) / T_{ave}$  より算出した値である。

この値が小さいほど厚みの均一性は高い。尚、膜厚計としては、各種の市販品  
がいずれも使用でき、例えば、サンコウ電子研究所製「SME-1」を使用して  
フィルム厚みの均一性を測定できる。

本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムの厚さは、特に限定されず、非常に薄  
10 いもの及び厚さの大きいものの何れでもよい。一般には、該厚さとしては、5～  
100 μm程度、好ましくは10～50 μm程度である。

本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムは、一般に、10～100 (sec/10ml)  
1) 程度、特に10～50 (sec/10ml) 程度のガーレ透気度を有している。

また、本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムの空孔率は、一般に30～65  
15 %程度、特に40～55 %程度であるのが好ましい。ここで、空孔率は、延伸フ  
ィルムを正方形形状に切り取り、一辺の長さ（L cm）、重量（W g）、厚み（D  
cm）を測定し、以下の式より求めた値である。

$$\text{空孔率}(\%) = 100 - \frac{100 (W / \rho)}{(L^2 \times D)}$$

[式中、 $\rho$  は、延伸前のポリプロピレン原反シートの密度を示す。]。

また、本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムは、良好な風合いを更に有して  
20 いる。この物性を有するために、本発明フィルムは、肌に接触するような応用分  
野、例えば、紙おむつ、生理用品、各種包装材料として有利である。

また、本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムは、電池セパレータの製造用に  
適した物性を有しており、ガーレ透気度と平均孔径から下記の式に従い算出した  
25 フィルム厚み 1 mm (25 μm) 当たりの電気抵抗推定値 R が、300 hm ·  
in/mi 未満、特に4～300 hm · in/mi である：

$$R = 25 (4.2 t_{curd}) / L \quad (\text{式1})$$

[式中、R は 31 重量% KOH 溶液中のフィルムの電気抵抗の推定値 (ohm ·  
in/mi) を示し、 $t_{cur}$  は ASTM D 726 に従って測定したガーレ透氣

度 (sec / 10 ml) を示し、d は水銀圧入法により求めた平均孔径 ( $\mu\text{m}$ ) を示し、L はフィルム厚み ( $\mu\text{m}$ ) を示す]。

(式1) は、下記の (式2) 及び (式3) から導かれる。ガーレ値 (sec) と平均孔径 ( $\mu\text{m}$ ) との積 (sec  $\cdot$   $\mu\text{m}$ ) とフィルムの電気抵抗 RmA (mohm  $\cdot$  in<sup>2</sup>) に、(式2) の比例関係が認められている (R.W.Callahan 等、The Tenth International Seminar on Primary and Secondary Battery Technology and Application、March 1-4、1993)。得られた RmA 及び (式3) からフィルム厚み 1 mil (25  $\mu\text{m}$ ) 当たりの電気抵抗の推定値を算出することができる (特開 2000-30683 号)。

10       $RmA = 4.2 t_{Gur} d$                   (式2)

$R = 25 RmA / L$                   (式3)

また、上記ガーレ透気度 ( $t_{Gur}$ ) は、ASTM D726 に準拠して測定されたものである。

更に、本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムの平均孔径は、バブルポイント法 (JIS K 3832) で測定した場合に 0.040~0.060  $\mu\text{m}$  程度、特に 0.045~0.055  $\mu\text{m}$  程度であり、水銀圧入法で測定した場合に 0.10~0.50  $\mu\text{m}$  程度、特に 0.20~0.40  $\mu\text{m}$  程度であり、また、フィルム断面の電子顕微鏡 (SEM) 観察から求めた場合に、フィルム厚み方向の最大孔径が 0.1~5  $\mu\text{m}$  程度、特に 0.5~5  $\mu\text{m}$  程度、厚み方向に垂直な方向の最大孔径が 1~50  $\mu\text{m}$  程度、特に 5~30  $\mu\text{m}$  程度である。

更に、本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムは、JIS Z 0208 に準拠して測定した透湿度が、一般に 3000~6000 g/m<sup>2</sup> · 24h 程度、特に 4000~5000 g/m<sup>2</sup> · 24h 程度であり、JIS K 7127 に準拠して測定した引張強度が縦方向及び横方向共に 50~100 MPa 程度、特に 60~80 MPa 程度であり、防漏性データとして、純水の代わりに界面活性剤 (ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム (エチレンオキシド付加モル数 = 3 モル)) の 0.25 重量% 水溶液を用いた以外は JIS L 1092 に準拠して測定した耐水圧が 200~400 kPa 程度、特に 200~300 kPa

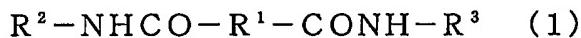
a程度である。

#### 〈ポリプロピレン系樹脂〉

- 本発明に用いられるポリプロピレン系樹脂は、プロピレンを主要な構成成分としてなる重合体であって、具体的には、プロピレンホモポリマー、プロピレンを主体としたエチレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセンなどの炭素数2又は4～12の1-アルケンとのコポリマー（ランダム、ブロックのいずれをも含む。）が例示される。該コポリマーにおいて、プロピレン含量は、90重量%以上、特に92～98重量%であるのが好ましい。
- これらの中でも、プロピレンを主体としたエチレン及び／又は1種以上の1-アルケン（炭素数2又は4～12）とのブロックコポリマーが、ホモポリマーに比べて、得られる多孔性ポリプロピレンの風合いの面で優れており、また、ランダムコポリマーに比べて、通気性、透湿性の面で優れており、特に推奨される。
- 更には、前記ポリプロピレン系樹脂と少量の熱可塑性樹脂、例えば高密度ポリエチレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1などとのブレンドポリマーが例示される。該ポリマーブレンドにおいて、ポリプロピレン系樹脂の割合は、90重量%以上、特に92～98重量%であるのが好ましい。
- また、本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂がプロピレン-エチレンコポリマーである場合、そのエチレン含量は、3.0～7.0重量%であることが推奨される。7.0重量%を越える場合は延伸工程時に破断しやすくなり、また、3.0重量%未満では、延伸工程で延伸ムラが生じやすく、更には得られるフィルムの透気性が極端に低下する傾向にあり、また風合いを損なう傾向にある。
- 当該ポリプロピレン系樹脂のメルトフローレート（以下「MFR」と略記する。JIS K 6758-1981により測定）は、特に制限はないが、通常、0.1～1.0 g/10分程度の範囲の樹脂が使用される。中でも、1.0～5g/10分、好ましくは2.0～4.0g/10分の範囲が延伸物の機械的物性などの諸物性及び加工性の面で、推奨される。MFRが、0.1g/10分未満では高速成形が難しく、加工性の低下の原因となる。又、10g/10分以上では延伸物の機械的物性が低下する傾向にあり、延伸時に破断しやすくなる。

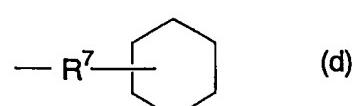
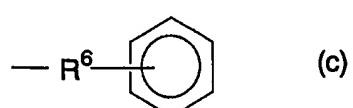
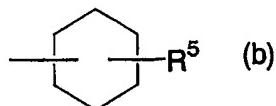
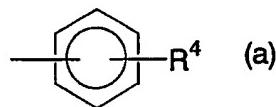
〈β晶核剤〉

本発明に用いられるβ晶核剤としては、公知の1,2-ヒドロキシステアリン酸カリウム、安息香酸マグネシウム、コハク酸マグネシウム、フタル酸マグネシウム等のカルボン酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナフタリンスルホン酸ナトリウム等の芳香族スルホン酸化合物、二または三塩基カルボン酸のジもしくはトリエステル類、テトラオキサスピロ化合物類、イミドカルボン酸誘導体、フタロシアニンブルー等のフタロシアニン系、キナクリドン、キナクリドンキノン等のキナクリドン系等の顔料、有機二塩基酸である成分Aとアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物又は塩である成分Bとからなる二成分系及び下記一般式(1)～(3)で表されるアミド系化合物及びフタロイルグリシンのカルシウム塩等の一般式(4)で表される酸イミドのアルカリ土類金属塩が例示される。なかでも下記一般式(1)で表されるアミド系化合物が着色等の問題がなく、β晶の生成に最も適している。



[式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～24の飽和若しくは不飽和の脂肪族ジカルボン酸残基、炭素数4～28の飽和若しくは不飽和の脂環族ジカルボン酸残基又は炭素数6～28の芳香族ジカルボン酸残基を表す。R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同一又は異なって、それぞれ炭素数3～18のシクロアルキル基、一般式(a)、一般式(b)、一般式(c)又は一般式(d)で示される基を表し、

20

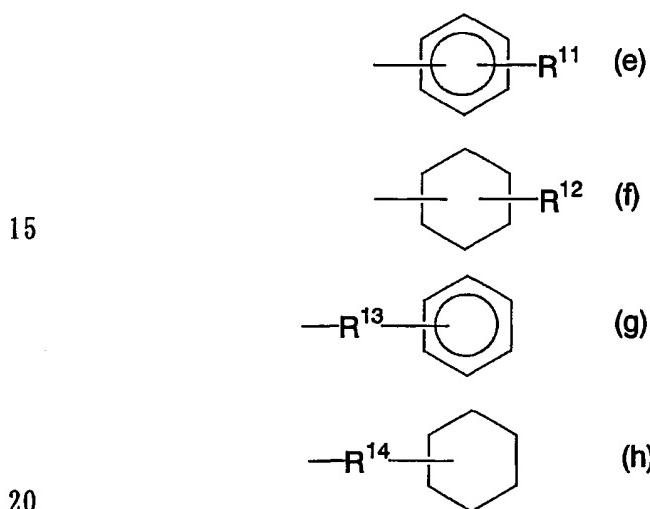


25

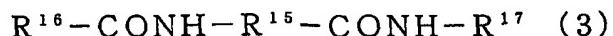
上記各式中、R<sup>4</sup>は水素原子、炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、炭素数6～10のシクロアルキル基又はフェニル基を表し、R<sup>5</sup>は炭素数1～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表し、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は同一又は異なって、炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。]



[式中、R<sup>8</sup>は炭素数1～24の飽和若しくは不飽和の脂肪族ジアミン残基、炭素数4～28の脂環族ジアミン残基、炭素数4～14の複素環式ジアミン残基又は炭素数6～28の芳香族ジアミン残基を表す。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は同一又は異なって、それぞれ炭素数3～12のシクロアルキル基、一般式(e)、一般式(f)、一般式(g)又は一般式(h)で示される基を表し、



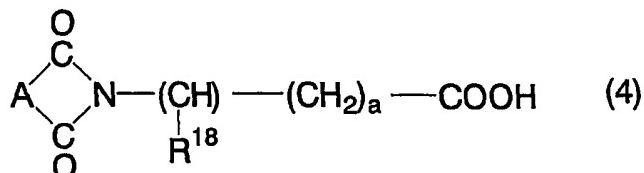
上記各式中、R<sup>11</sup>は水素原子、炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、炭素数6～10のシクロアルキル基又はフェニル基を表し、R<sup>12</sup>は炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、炭素数6～10のシクロアルキル基又はフェニル基を表す。R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基を表す。]



[式中、R<sup>15</sup>は炭素数1～28の飽和又は不飽和の脂肪族アミノ酸残基、炭素数6～12の飽和又は不飽和の脂環族アミノ酸残基又は炭素数6～14の芳香族アミノ酸残基を表す。R<sup>16</sup>は一般式(1)におけるR<sup>2</sup>又はR<sup>3</sup>と同義であり、

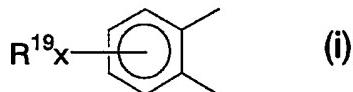
R<sup>17</sup>は一般式(2)におけるR<sup>9</sup>又はR<sup>10</sup>と同義である。]

5



[式中、R<sup>18</sup>は、水素原子、炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシリル基又はカルボキシリル基を表し、aは0～12の整数を表し、Aは一般式(i)、一般式(j)、一般式(k)、一般式(l)又は一般式(m)で表されるジカルボン酸残基を表し、

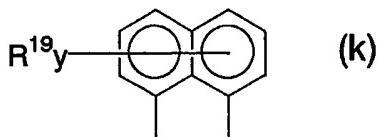
15



(i)

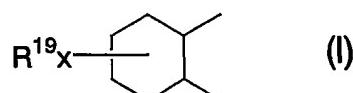


(j)

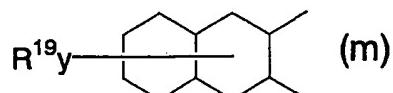


(k)

20



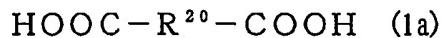
(l)



(m)

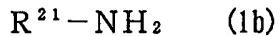
25 上記各式中、R<sup>19</sup>は、水素原子、炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はハロゲン原子を表し、xは1～4の整数、yは1～6の整数を表す。尚、x及びyが1より大きい場合、R<sup>19</sup>で表されるそれぞれの基は同一又は異なってもよい。]

一般式(1)で示されるアミド系化合物は、一般式(1a)



[式中、 $\text{R}^{20}$ は前記の $\text{R}^1$ と同義である。]

で表される脂肪族、脂環族又は芳香族のジカルボン酸と一般式（1 b）



5 [式中、 $\text{R}^{21}$ は前記の $\text{R}^2$ 又は $\text{R}^3$ と同義である。]

で表される1種若しくは2種の脂環族又は芳香族のモノアミンとを常法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。

従って、一般式（1）の $\text{R}^1$ で示される「ジカルボン酸残基」とは、下記の脂肪族、脂環族又は芳香族のジカルボン酸から二つのカルボキシル基を除いて得られる残基（2価の基）を指す。また、一般式（1）の $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、後述の脂環族又は芳香族のアミンからアミノ基を除いて得られる残基である。

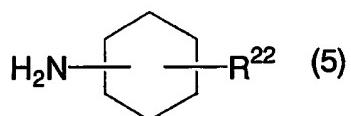
脂肪族ジカルボン酸としては、炭素数3～26、好ましくは3～14の飽和又は不飽和の脂肪族ジカルボン酸が例示され、より具体的には、マロン酸、ジフェニルマロン酸、コハク酸、フェニルコハク酸、ジフェニルコハク酸、グルタル酸、15 3, 3-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 12-ドデカン二酸、1, 14-テトラデカン二酸、1, 18-オクタデカン二酸が例示される。

脂環族ジカルボン酸としては、炭素数6～30、好ましくは8～12の脂環族ジカルボン酸が例示され、より具体的には、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 5-デカリンジカルボン酸、2, 6-デカリンジカルボン酸、4, 4'-ビシクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジ酢酸が例示される。

芳香族ジカルボン酸としては、炭素数8～30、好ましくは8～22の芳香族ジカルボン酸が例示され、より具体的には、p-フェニレンジ酢酸、p-フェニレンジエタン酸、フタル酸、4-tert-ブチルフタル酸、イソフタル酸、5-tert-ブチリソフタル酸、テレフタル酸、ナフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビナフチルジカルボン酸、ビス（3-カルボキシフェニ

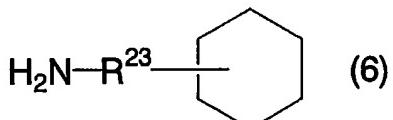
ル) メタン、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、3,3'-ースルホニルジ安息香酸、4,4'-ースルホニルジ安息香酸、3,3'-オキシジ安息香酸、4,4'-オキシジ安息香酸、3,3'-カルボニルジ安息香酸、4,4'-カルボニルジ安息香酸、3,3'-チオジ安息香酸、4,4'-チオジ安息香酸、4,4'-(*p*-フェニレンジオキシ)ジ安息香酸、4,4'-イソフタロイルジ安息香酸、4,4'-テレフタロイルジ安息香酸、ジチオサリチル酸などの芳香族二塩基酸が例示される。

10 脂環族モノアミンとしては、炭素数3~18のシクロアルキルアミン、一般式(5)



[式中、R<sup>22</sup>は前記のR<sup>5</sup>と同義である。]

15 又は一般式(6)

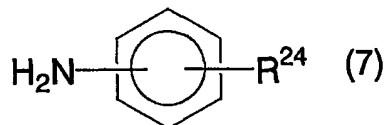


20 [式中、R<sup>23</sup>は前記のR<sup>7</sup>と同義である。]

で表される化合物が例示され、より具体的には、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシリルアミン、2-メチルシクロヘキシリルアミン、3-メチルシクロヘキシリルアミン、4-メチルシクロヘキシリルアミン、2-エチルシクロヘキシリルアミン、4-エチルシクロヘキシリルアミン、2-プロピルシクロヘキシリルアミン、2-イソプロピルシクロヘキシリルアミン、4-プロピルシクロヘキシリルアミン、4-イソプロピルシクロヘキシリルアミン、2-tert-ブチルシクロヘキシリルアミン、4-n-ブチルシクロヘキシリルアミン、4-イソブチルシクロヘキシリルアミン、4-sec-ブチルシクロヘキシリルアミン、4-tert-ブチルシクロヘキシリルアミン、4-n-アミルシクロヘキシリルアミン、

4-イソアミルシクロヘキシルアミン、4-sec-アミルシクロヘキシルアミン、  
 4-tert-アミルシクロヘキシルアミン、4-ヘキシルシクロヘキシルアミン、  
 4-ヘプチルシクロヘキシルアミン、4-オクチルシクロヘキシルアミン、4-  
 ノニルシクロヘキシルアミン、4-デシルシクロヘキシルアミン、4-ウンデシ  
 5 ルシクロヘキシルアミン、4-ドデシルシクロヘキシルアミン、4-シクロヘキ  
 シルシクロヘキシルアミン、4-フェニルシクロヘキシルアミン、シクロヘプチ  
 ルアミン、シクロドデシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、 $\alpha$ -シクロヘ  
 キシルエチルアミン、 $\beta$ -シクロヘキシルエチルアミン、 $\alpha$ -シクロヘキシルブ  
 ロピルアミン、 $\beta$ -シクロヘキシルプロピルアミン、 $\gamma$ -シクロヘキシルプロピ  
 10 ルアミンが例示される。

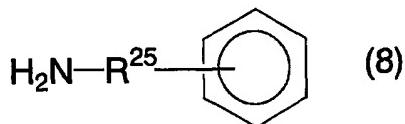
芳香族モノアミンとしては、一般式(7)



15

[式中、R<sup>24</sup>は前記のR<sup>4</sup>と同義である。]

又は一般式(8)



20

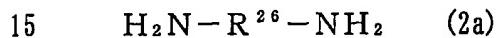
[式中、R<sup>25</sup>は前記のR<sup>6</sup>と同義である。]

で表される化合物が例示され、より具体的には、アニリン、o-トルイジン、m  
 -トルイジン、p-トルイジン、o-エチルアニリン、p-エチルアニリン、o  
 25 -プロピルアニリン、m-プロピルアニリン、p-プロピルアニリン、o-クミ  
 ジン、m-クミジン、p-クミジン、o-tert-ブチルアニリン、p-n-ブチ  
 ルアニリン、p-イソブチルアニリン、p-sec-ブチルアニリン、p-tert-ブ  
 チルアニリン、p-n-アミルアニリン、p-イソアミルアニリン、p-sec-ア  
 ミルアニリン、p-tert-アミルアニリン、p-ヘキシルアニリン、p-ヘプチ

ルアニリン、p-オクチルアニリン、p-ノニルアニリン、p-デシルアニリン、p-ウンデシルアニリン、p-ドデシルアニリン、p-シクロヘキシリルアニリン、o-アミノジフェニル、m-アミノジフェニル、p-アミノジフェニル、ベンジルアミン、 $\alpha$ -フェニルエチルアミン、 $\beta$ -フェニルエチルアミン、 $\alpha$ -フェニルプロピルアミン、 $\beta$ -フェニルプロピルアミン、 $\gamma$ -フェニルプロピルアミンが例示される。

一般式（1）で表されるアミド系化合物のうち、特に好ましい化合物としては、N, N'-ジフェニルヘキサンジアミド、N, N'-ジシクロヘキシリルテレフタルアミド、又はN, N'-ジシクロヘキシリル-2, 6-ナフタレンジカルボキサミド等が挙げられる。

一般式（2）で表されるアミド系化合物は、一般式（2a）で表される脂肪族、脂環族又は芳香族のジアミンと一般式（2b）で表される脂環族又は芳香族のモノカルボン酸の1種若しくは2種とを常法に従ってアミド化することにより容易に調製できる。



[式中、 $\text{R}^{26}$ は前記の $\text{R}^8$ と同義である。]



[式中、 $\text{R}^{27}$ は前記 $\text{R}^9$ 又は $\text{R}^{10}$ と同義である。]

従って、一般式（2）の $\text{R}^8$ で示される「ジアミン残基」とは、下記の脂肪族、脂環族又は芳香族のジアミンから二つのアミノ基を除いて得られる残基（2価の基）であり、また、一般式（2）の $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{10}$ は後述の脂環族又は芳香族のモノカルボン酸からカルボキシリル基を除いて得られる残基である。

脂肪族ジアミンとしては、炭素数1～24、好ましくは炭素数1～12の脂肪族ジアミン等が例示され、より具体的には、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノペンタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン等が例示される。

脂環族ジアミンとしては、炭素数4～28、好ましくは6～15の脂環族ジア

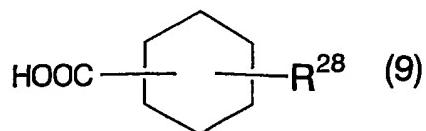
ミン等が例示され、より具体的には、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシル、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等の他、イソフォロンジアミン、メンセンジアミン等が例示される。

複素環式ジアミンとしては、その環構造中に窒素原子又はイオウ原子を1個又は2個含む5員環又は6員環の炭素数4～14の複素環式ジアミン等が例示され、  
より具体的には、2, 3-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジン、o-トリジンスルホン等が例示される。

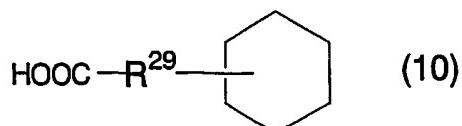
芳香族ジアミンとしては、炭素数6～28、好ましくは6～15の芳香族ジアミン等が例示され、より具体的には、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 3-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、3, 4-ジアミノトルエン、4, 6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、4, 5-ジメチル-o-フェニレンジアミン、o-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 3-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、9, 10-ジアミノフェナンレン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-メチレンビス(o-トルイジン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-キシリジン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミ-2, 2'-ジメチルビベンジル、4, 4'-ジアミノスチルベン、3, 4'-ジアミノ-2, 2-ジフェニルプロパン、4, 4'-2, 2-ジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,

4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -チオジアニリン、2, 2' -ジチオジアニリン、4, 4' -ジチオジアニリン、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' -ジアミノベンゾフェノン、4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、4, 4' -ジアミノベンズアニリド、2, 7-ジアミノフルオレン、3, 7-ジアミノ-2-メトキシフルオレン、ピス-p-アミノフェニルアニリン、1, 3-ビス(4-アミノフェニルプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルプロピル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4' -ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル、ピス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ピス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン等が例示される。

脂環族モノカルボン酸としては、炭素数4～13のシクロアルカンカルボン酸、炭素数4～13のシクロアルケンカルボン酸、一般式(9)又は一般式(10)で表される化合物等が例示され、より具体的には、シクロプロパンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、1-メチルシクロペントンカルボン酸、2-メチルシクロペンタノンカルボン酸、3-メチルシクロペントンカルボン酸、1-フェニルシクロペンタノンカルボン酸、シクロペンテノンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、1-メチルシクロヘキサンカルボン酸、2-メチルシクロヘキサンカルボン酸、3-メチルシクロヘキサンカルボン酸、4-メチルシクロヘキサンカルボン酸、4-プロピルシクロヘキサンカルボン酸、4-ブチルシクロヘキサンカルボン酸、4-ペンチルシクロヘキサンカルボン酸、4-ヘキシリシクロヘキサンカルボン酸、4-フェニルシクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキセンカルボン酸、4-ブチルシクロヘキセンカルボン酸、シクロヘプタンカルボン酸、1-シクロヘプタンカルボン酸、1-メチルシクロヘプタンカルボン酸、4-メチルシクロヘプタンカルボン酸、シクロヘキシリル酢酸等が例示される。

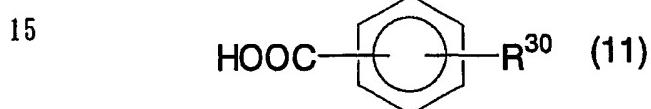


[式中、R<sup>28</sup>は前記R<sup>12</sup>と同義である。]



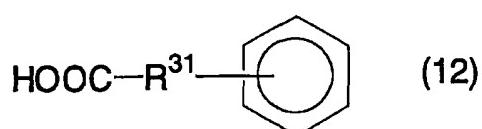
[式中、R<sup>29</sup>は前記R<sup>14</sup>と同義である。]

芳香族モノカルボン酸としては、一般式（11）又は一般式（12）で表される化合物が例示され、より具体的には、安息香酸、o-メチル安息香酸、m-メチル安息香酸、p-メチル安息香酸、p-エチル安息香酸、p-プロピル安息香  
10 酸、p-ブチル安息香酸、p-t-ブチル安息香酸、p-ペンチル安息香酸、p-ヘキシル安息香酸、o-フェニル安息香酸、p-フェニル安息香酸、p-シクロヘキシル安息香酸、フェニル酢酸、フェニルプロピオン酸、フェニル酪酸等が例示される。



[式中、R<sup>30</sup>は前記のR<sup>11</sup>と同義である。]

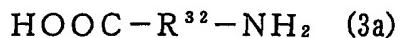
20



[式中、R<sup>31</sup>はR<sup>13</sup>と同義である。]

25 一般式（2）で表されるアミド系化合物のうち、特に好ましい化合物としては、N, N' -ジシクロヘキサンカルボニル-p-フェニレンジアミン、N, N' -ジベンゾイル-1, 5-ジアミノナフタレン、N, N' -ジベンゾイル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン、N, N' -ジシクロヘキサンカルボニル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン等が例示される。

一般式(3)で表されるアミド系化合物は、一般式(3a)で表される脂肪族、脂環族又は芳香族のアミノ酸と所定のモノカルボン酸及びモノアミンを従来公知の方法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。



5 [式中、 $\text{R}^{32}$ は前記 $\text{R}^{15}$ と同義である。]

従って、一般式(3)の $\text{R}^{15}$ で示される「アミノ酸残基」とは、下記の脂肪族、脂環族又は芳香族のアミノ酸から一つのアミノ基及び一つのカルボキシル基を除いて得られる残基(2価の基)を指す。

- 脂肪族アミノ酸としては、炭素数2～29、好ましくは2～13の飽和若しくは不飽和の脂肪族アミノ酸等が例示され、より具体的には、アミノ酢酸、 $\alpha$ -アミノプロピオン酸、 $\beta$ -アミノプロピオン酸、 $\alpha$ -アミノアクリル酸、 $\alpha$ -アミノ酪酸、 $\beta$ -アミノ酪酸、 $\gamma$ -アミノ酪酸、 $\alpha$ -アミノ- $\alpha$ -メチル酪酸、 $\gamma$ -アミノ- $\alpha$ -メチレン酪酸、 $\alpha$ -アミノイソ酪酸、 $\beta$ -アミノイソ酪酸、 $\alpha$ -アミノ-n-吉草酸、 $\delta$ -アミノ-n-吉草酸、 $\beta$ -アミノクロトン酸、 $\alpha$ -アミノ- $\beta$ -メチル吉草酸、 $\alpha$ -アミノイソ吉草酸、2-アミノ-4-ペンテノイック酸、 $\alpha$ -アミノ-n-カプロン酸、6-アミノカプロン酸、 $\alpha$ -アミノイソカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、 $\alpha$ -アミノ-n-カプリル酸、8-アミノカプリル酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が例示される。
- 脂環族アミノ酸としては、炭素数7～13の飽和若しくは不飽和の脂環族アミノ酸等が例示され、より具体的には、1-アミノシクロヘキサンカルボン酸、2-アミノシクロヘキサンカルボン酸、3-アミノシクロヘキサンカルボン酸、4-シクロヘキサンカルボン酸、p-アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸、2-アミノ-2-ノルポルナンカルボン酸等が例示される。
- 芳香族アミノ酸としては、炭素数7～15の芳香族アミノ酸等が例示され、より具体的には、 $\alpha$ -アミノフェニル酢酸、 $\alpha$ -アミノ- $\beta$ -フェニルプロピオン酸、3-アミノ-3-フェニルプロピオン酸、 $\alpha$ -アミノ桂皮酸、2-アミノ-4-フェニル酪酸、4-アミノ-3-フェニル酪酸、アントラニル酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2-アミノ-4-メチル安息香酸、2-アミ

ノ-6-メチル安息香酸、3-アミノ-4-メチル安息香酸、2-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-5-メチル安息香酸、4-アミノ-2-メチル安息香酸、4-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-3-メトキシ安息香酸、3-アミノ-4-メトキシ安息香酸、4-アミノ-2-メトキシ安息香酸、4-アミノ-3-メトキシ安息香酸、2-アミノ-4、5-ジメトキシ安息香酸、o-アミノフェニル酢酸、m-アミノフェニル酢酸、p-アミノフェニル酢酸、4-(4-アミノフェニル) 酪酸、4-アミノメチル安息香酸、4-アミノメチルフェニル酢酸、o-アミノ桂皮酸、m-アミノ桂皮酸、p-アミノ桂皮酸、p-アミノ馬尿酸、2-アミノ-1-ナフトエ酸、3-アミノ-1-ナフトエ酸、4-アミノ-1-ナフトエ酸、5-アミノ-1-ナフトエ酸、6-アミノ-1-ナフトエ酸、7-アミノ-1-ナフトエ酸、8-アミノ-1-ナフトエ酸、1-アミノ-2-ナフトエ酸、3-アミノ-2-ナフトエ酸、4-アミノ-2-ナフトエ酸、5-アミノ-2-ナフトエ酸、6-アミノ-2-ナフトエ酸、7-アミノ-2-ナフトエ酸、6-アミノ-2-ナフトエ酸、7-アミノ-2-ナフトエ酸、  
15 8-アミノ-2-ナフトエ酸等が例示される。

一般式(3)で表されるアミド系化合物の原料であるモノアミンは、一般式(1)で表されるアミド系化合物の原料であるモノアミンと同一であり、同じくモノカルボン酸は、一般式(2)で表されるアミド系化合物の原料であるモノカルボン酸と同一である。

20 一般式(3)で表されるアミド系化合物のうち、より効果的な化合物として、N-シクロヘキシル-4-(N-シクロヘキサンカルボニルアミノ)ベンズアミド、N-フェニル-5-(N-ベンゾイルアミノ)ペンタンアミド等が例示される。

一般式(4)のAで表される「ジカルボン酸残基」とは、芳香族又は脂環族ジカルボン酸から二つのカルボキシル基を除いて得られる基(2価の基)を指す。  
25

アルカリ土類金属として、マグネシウム、カルシウム、及びバリウムが挙げられ、その中で、特にカルシウムを用いるのが好ましい。

一般式(4)で表される酸イミド系化合物のうち、より効果的な化合物として、フタロイルグリシン、ヘキサヒドロフタロイルグリシン、ナフトイルグリシン、

N-フタロイルアラニン、N-4-メチルフタロイルグリシン等のカルシウム塩が例示され、特にフタロイルグリシンのカルシウム塩が好ましい。

一般式(4)で表される酸イミド化合物は、公知の化合物であり、所定の脂環族又は芳香族ジカルボン酸無水物と所定のアミノ酸を従来公知の方法、例えばE  
5 P 0 8 8 7 3 7 5 A 1 公報に記載の方法に従ってイミド化することにより容易に調製することができる。

本発明に用いられる $\beta$ 晶核剤、特にアミド系化合物は、最大粒径が20 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは10 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは5 $\mu\text{m}$ 以下であることが推奨される。最大粒径が20 $\mu\text{m}$ を越えると延伸時の破断の原因となる可能性がある。

10 本発明にかかる $\beta$ 晶核剤の適用量としては、ポリプロピレン系樹脂100重量部に対し0.0001～5重量部が推奨され、より好ましくは、0.001～1重量部である。0.0001重量部未満では、十分な量の $\beta$ 晶が生成しにくく、又、5重量部を越えて含有しても効果上の優位差が認められず、更には延伸工程時の破断の原因となる傾向がある。

15 なお、本発明にかかるポリプロピレン系樹脂には、使用目的やその用途に応じて適宜、従来公知のポリオレフィン用改質剤を本発明の効果を損なわない範囲で併用することができる。

かかるポリオレフィン用改質剤としては、例えば、ポリオレフィン等衛生協議会編「ポジティブリストの添加剤要覧 改訂第2版」(1995年1月)に記載されている各種添加剤が挙げられ、より具体的には、安定剤(金属化合物、エポキシ化合物、窒素化合物、燐化合物、硫黄化合物など)、紫外線吸収剤(ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物など)、酸化防止剤(フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物、イオウ系化合物など)、界面活性剤、滑剤(パラフィン、ワックスなどの脂肪族炭化水素、炭素数8～22の高級脂肪酸、炭素数8～22の高級脂肪酸金属(A1、Ca、Mg、Zn)塩、炭素数8～18の脂肪酸、炭素数8～22の脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数4～22の高級脂肪酸と炭素数4～18の脂肪族1価アルコールとのエステル、炭素数8～22の高級脂肪酸アマイド、シリコーン油、ロジン誘導体など)、充填剤(タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、パーライト、珪藻土、

炭酸カルシウム、ガラス繊維など)、発泡剤、発泡助剤、ポリマー添加剤の他、可塑剤、架橋剤、架橋促進剤、帯電防止剤、中和剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、ポリマーアロイ成分(ブラックSBR若しくはランダムSBR及びそれらの水素化物などのゴム類やポリスチレンなど)、難燃剤、分散剤、有機又は無機の顔料又は染料、加工助剤などの各種添加剤が例示される。

#### 本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムの製造法

本発明の多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルムの製造法は、 $\beta$ 晶核剤含有ポリプロピレン原反シートを縦延伸して、次いで横延伸する逐次二軸延伸工程により $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルムを製造する方法であって、以下の(I)法及び/又は(II)法により、縦延伸後に得られるシートのX線回折測定により求めた $\beta$ 晶の結晶格子(300)面の極図形から算出した $\beta$ 晶の配向度を0.30未満とすることを特徴とする。

(I) 法： $\beta$ 晶核剤を前記項6に記載のアミド系化合物の針状結晶とし、更にTダイから押し出す際の樹脂温度をポリプロピレンの融点以上、且つアミド系化合物のポリプロピレン系樹脂溶融物に対する溶解温度未満とし、更にアミド系化合物の針状結晶が存在する状態でTダイからポリプロピレン系樹脂組成物の溶融物を押し出す。

(II) 法：縦延伸時のネックイン率を25%以上55%以下とする。

以下、推奨される多孔性ポリプロピレンの製造条件を、製造工程に沿って詳しく説明する。

#### <ポリプロピレン系樹脂組成物>

(I)法にかかるポリプロピレン系樹脂組成物は、 $\beta$ 晶核剤である当該アミド系化合物の針状結晶を含有する。かかるポリプロピレン系樹脂組成物の調製は、次のように行われる。

ポリプロピレン系樹脂と当該アミド系化合物を、例えば、ヘンシェルミキサーで混合し、次いで一軸又は二軸の押出機等を用いて、当該アミド系化合物のポリプロピレン系樹脂溶融物に対する溶解温度以上280℃以下の温度にて溶融混練を行い、一旦アミド系化合物をポリプロピレン系樹脂溶融物に均一溶解させた後、

冷却及びカットして樹脂ペレットとすればよい。こうして得られる樹脂ペレットは、前記アミド系化合物の針状結晶を含有する。

上記溶解温度は、当該アミド系化合物の種類とその配合量及びポリプロピレン系樹脂の種類に依存して変化し、当該アミド系化合物の配合量が増加すると、かかる溶解温度は上昇する。例えば、N, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキサミドを本発明の $\beta$ 晶核剤として配合した場合の溶解温度は、配合量が0. 04、0. 05、0. 06、0. 1及び0. 2重量部へと増加するにつれ、それぞれ約235°C、約240°C、約245°C、約260°C及び約280°Cへと上昇する。

10 従って、当該アミド系化合物の配合量が0. 05重量部の場合は、溶融混練を少なくとも240°C以上で行う必要がある。混練温度が280°Cを越えると樹脂の劣化が顕著となり、樹脂の着色や延伸工程での破断の原因となるおそれがある。

なお、(I)法において使用する $\beta$ 晶核剤としては、

15 (1) N, N'-ジフェニルヘキサンジアミド、N, N'-ジシクロヘキシルテレフタルアミド及びN, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキサミドからなる群から選択される少なくとも1種、

(2) N, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジペンゾイル-1, 5-ジアミノナフタレン、N, N'-ジペンゾイル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン及びN, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-1, 4

20 -ジアミノシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも1種、

(3) N-シクロヘキシル-4-(N-シクロヘキサンカルボニルアミノ)ベンズアミド及びN-フェニル-5-(N-ベンゾイルアミノ)ペンタンアミドからなる群から選択される少なくとも1種、又は

(4) 上記(1)～(3)のアミド系化合物の2種以上の混合物

25 であるのが好ましい。

(II)法にかかるポリプロピレン系樹脂組成物としては、本発明にかかる一般式

(1)～(4)で表される $\beta$ 晶核剤とポリプロピレン系樹脂をヘンシェルミキサーで混合し、前記アミド系化合物の溶解温度に関係なく200～280°Cで溶融混練した後、冷却、カットして樹脂ペレットとすればよい。こうして得られたペ

レットは、 $\beta$  晶核剤（例えば、前記式（1）～（3）のアミド系化合物）の柱状結晶又は針状結晶を含有している。

本発明において必要に応じて使用するポリオレフィン改質剤は、予めポリプロピレン系樹脂の調製時に配合してもよいし、別途調製した樹脂と混合する際に添  
5 加してもよい。

#### <原反シート>

(I) 法にかかるポリプロピレン原反シートは、 $\beta$  晶核剤である前記項 6 に記載のアミド系化合物の針状結晶を含有する前記ポリプロピレン系樹脂組成物を、ポリプロピレンの融点以上、且つ当該アミド系化合物のポリプロピレン系樹脂溶融物  
10 に対する溶解温度未満の樹脂温度で T ダイから押し出し、得られる溶融シートを冷却することにより得られる。かかる押出温度条件では、アミド系化合物の針状結晶はポリプロピレン系樹脂溶融物中に溶解することなく押し出され、その結果、 $\beta$  晶ラメラ層が高度に配向した原反シートが得られる。

(II) 法にかかるポリプロピレン原反シートは、本発明にかかる  $\beta$  晶核剤を含有  
15 するポリプロピレン系樹脂組成物を、前記一般式（1）～（4）で表される  $\beta$  晶核剤の溶解温度に関係なく、樹脂温度 200～280℃程度、好ましくは 230～250℃程度の範囲で T ダイから押し出し、得られる溶融シートを冷却結晶化すればよい。

樹脂温度が、200℃を大きく下回ると、未溶融樹脂が発生し、延伸工程での  
20 破断の原因となる可能性があり、280℃を越えると樹脂の劣化が起り、延伸工程での破断、樹脂の着色等の原因となるおそれがある。但し、用いた樹脂、安定剤の種類により、樹脂の溶融状態、劣化状態は大きく異なり、必ずしも上記範囲内である必要はない。

(I) 法及び(II) 法のいずれの方法においても、ポリプロピレン系樹脂の  $\beta$  晶は  
25 押し出された  $\beta$  晶核剤含有ポリプロピレン溶融樹脂を冷却結晶化することで発生するが、 $\beta$  晶を効率的に発生させるための結晶化温度、すなわちチルロール温度は 110～130℃、好ましくは 115～125℃、より好ましくは 120℃である。結晶化保持時間、すなわちチルロールとシートの接触時間は、10～60 秒、好ましくは 12～30 秒、より好ましくは 15～20 秒程度である。

チルロール温度が110℃未満になると、多孔形成への寄与が小さく不安定な $\beta$ 晶が増えるので好ましくない。また130℃を越えると結晶化に長時間を要して生産性が悪化するので好ましくない。

またチルロール接触時間が10秒未満では、結晶化が不完全となり、また不安定な $\beta$ 晶も増えるので好ましくない。また、通常、接触時間60秒で、 $\beta$ 晶の生成は完了する。

得られる原反シートの $\beta$ 晶含量としては、広い範囲から選択されるが、一般には、60～90%、特に70～80%とするのが好ましい。尚、ここで言う $\beta$ 晶含量は、ポリプロピレン原反シートを適当な大きさに切って作成したサンプルを、  
窒素雰囲気下、昇温速度20℃/minで示差走査熱量分析(DSC)を行い、このDSCサーモグラムから得られる $\alpha$ 晶と $\beta$ 晶の融解熱量から以下の式に従い求めたものである

$$\beta \text{晶含量 (\%)} = 100 \times H\beta / (H\beta + H\alpha)$$

[式中、 $H\beta$ は $\beta$ 晶の融解熱量(単位J/g)を示し、 $H\alpha$ は、 $\alpha$ 晶の融解熱(単位J/g)量を示す。]

尚、原反シートのK値は特に限定されないが、一般には、0.98～0.70程度、特に0.96～0.80とするのが好ましい。

原反シートの幅は、最終製品のサイズ等に応じて適宜決定すればよく、一般には、100～1000mm程度、特に200～600mm程度とするのが好ましいが、この範囲に限定されない。

原反シートの厚さも、最終製品のサイズ等に応じて適宜決定すればよく、一般には、50～1000μm程度、特に100～500μm程度とするのが好ましいが、この範囲に限定されない。

#### <縦延伸>

上述の原反シートは次に縦延伸ロールへと連続的に導かれ、ロールの回転速度差を利用して縦方向に延伸される。またかかる縦延伸は複数の延伸ロールを用いて数回に分けて行ってよい。そのときの延伸温度すなわちロール表面温度は70～140℃、好ましくは90～120℃、縦総延伸倍率は3～5倍が望ましい。延伸温度が70℃未満では、均一な延伸が困難であり、140℃を越えると得ら

れたフィルムの透気性が低下する傾向がある。

原反シートを縦方向に延伸すると、原反シートは幅方向すなわち横方向に収縮してシート幅は減少する。本発明の(I)法にかかるネックイン率はかかる収縮率を意味する。即ち、ネックイン率は、下記式

$$5 \quad \text{ネックイン率 (\%)} = 100 \times (W - W_1) / W$$

[式中、Wは原反シートの幅を示し、W<sub>1</sub>は縦延伸シートの幅を示す。] で求められる値である。

(I)法にかかるネックイン率は、この縦延伸時の延伸ロール間距離及び／又は原反シートの幅を変えることにより制御することができ、ネックイン率を25～10 55%以上、好ましくは35～55%以上、より好ましくは40～55%とする。当該ネックイン率制御により、縦延伸後のシートのβ晶配向度<cos<sup>2</sup>θ<sub>β</sub>>が0.30未満、好ましくは0.28未満、より好ましくは0.27未満となる。

即ち、ネックイン率を25～55%以上とすることにより、β晶配向度<cos<sup>2</sup>θ<sub>β</sub>>を0.30未満とし、好ましくはネックイン率を35～55%以上とすることにより、β晶配向度<cos<sup>2</sup>θ<sub>β</sub>>を0.28未満とし、より好ましくは、ネックイン率を40～55%以上とすることにより、β晶配向度<cos<sup>2</sup>θ<sub>β</sub>>を0.27未満とする。

本発明にかかるネックイン率が25%未満ではβ晶の配向度が低く、多孔形成の促進効果に乏しい。また、ネックイン率55%で多孔形成促進効果は飽和に達する傾向がある。ネックイン率は、原反シート幅(W)と縦延伸ロール間の距離(L)の比(W/L)を変化させることで容易に制御することが出来る。例えば、高分子加工One Point第2巻「フィルムをつくる」(共立出版)に記載されているように、ネックイン率とW/Lの間に(式I)の関係が成り立つ。

$$\text{ネックイン率 (\%)} = a (W/L) + b \quad (\text{式I})$$

25 (定数a及びbは原料となるポリプロピレン系樹脂、原反シートのK値、縦延伸温度及び倍率により変化する。)

例えばメルトフローレート2.7g/10分、K値0.96のβ晶ポリプロピレン原反シートを90℃で4倍縦延伸した場合は、式IIの関係が得られた。

$$\text{ネックイン率 (\%)} = -16 (W/L) + 56 \quad (\text{式II})$$

従って、ネックイン率を25%、35%及び45%とするためのW/Lは、それぞれ1.9、1.3及び0.7となり、ロール間距離Lが長くなるほど、及び／又は、原反シート幅Wが狭くなるほど、ネックイン率は増える。

W/L比を変化させるには、Tダイとチルロール間の距離（エアギャップ）を  
5 変えて原反シート幅を変化させること、及び／又は、縦延伸ロール間距離を変えることにより行うことができる。

縦延伸ロール距離は、ロール直径、原反シート幅などにもよるが、一般には100～2000mm程度、特に200～1000mm程度とするのが好ましい。しかし、この範囲外であってもよい。

10 ネックイン率の増加に伴い $\beta$ 晶の配向度は増す。本発明の $\beta$ 晶の配向度は、X線回折測定により得られる $\beta$ 晶由来の結晶格子(300)面の極図形データから、 $\cos \theta_{\text{td}}$ の自乗平均値である $\langle \cos^2 \theta_{\text{td}} \rangle$ を求めて $\beta$ 晶の配向度とした。

ここで $\theta_{\text{td}}$ は、フィルムの幅方向(TD)を主参照軸とした場合に、当該TD軸と規格化配向分布関数から求めた(300)面の平均化した逆格子ベクトルとが  
15 成す角度である。

$\beta$ 晶が無配向の時は、 $\langle \cos^2 \theta_{\text{td}} \rangle = 1/3$ であり、 $\beta$ 晶が完全配向の時は、 $\langle \cos^2 \theta_{\text{td}} \rangle = 0$ となる（高分子実験学第17巻、高分子の固体構造II、共立出版(1985)）。本発明にかかる $\beta$ 晶配向度 $\langle \cos^2 \theta_{\text{td}} \rangle$ は、0.30未満、好ましくは0.28未満、より好ましくは0.27未満である。

20 該 $\beta$ 晶配向度が、0.30以上では $\beta$ 晶の配向度が低く、多孔形成の促進効果に乏しい。なお、 $\beta$ 晶配向度 $\langle \cos^2 \theta_{\text{td}} \rangle$ の下限は特に限定されないが、一般には0.1程度であれば十分である。もちろん、これより低くてもよい。

但し、(I)法において得られた原反シートについては、続く縦延伸工程で(II)法を用いてネックイン率を上げる必要は必ずしも無く、ネックイン率5%以上25 5%未満の通常採用されるネックイン率でも、前記(II)のみを採用した場合と同様に縦延伸後のシートにおける $\beta$ 晶ラメラ層が配向して、縦延伸後のシートの $\beta$ 晶配向度 $\langle \cos^2 \theta_{\text{td}} \rangle$ が0.30未満、好ましくは0.28未満、より好ましくは0.27未満となり、十分な多孔形成促進効果が得られる。

しかし、(I)法及び(II)法を組み合わせることで、 $\beta$ 晶ラメラ層の配向度を更

に上げることが可能であり、多孔形成を最大限に促進できる。

<アニーリング処理>

- 必要ならば、本発明では、縦延伸後、横延伸前に、縦延伸シートを特定条件下でアニーリング処理することができる。これにより、続く横延伸で、更に多孔形成が促進され、空孔率及び透気性等の多孔性フィルム物性が改善され、厚さの均一性も更に改善される。

- 本発明に係るアニーリング処理を行う場合は、縦延伸後、横延伸前に、縦延伸シートを130℃～160℃で1～300秒間、縦延伸率0～30%、好ましくは140℃～150℃で1～60秒間、縦延伸率0～20%、より好ましくは145～150℃で、1～10秒間、縦延伸率0～10%の条件で行う。

ここで、縦延伸率は、下記式に従い求められる値である。

$$\text{縦延伸率 (\%)} = [(L_2 - L_1) / L_1] \times 100$$

[式中、 $L_1$ はアニーリング前の縦延伸シートの長さ、 $L_2$ はアニーリング後の縦延伸シートの長さを示す。]

- 当該アニーリングで、縦延伸後に残存している $\beta$ 晶は $\alpha$ 晶へ結晶転移する。アニーリング温度130℃未満では、 $\beta$ 晶から $\alpha$ 晶への結晶転移が不十分となる。また160℃を越えてアニーリングすると、 $\alpha$ 晶の熱融解が生じて配向が乱れるので好ましくない。またアニーリング時間が1秒未満では、 $\beta$ 晶から $\alpha$ 晶への結晶転移が不十分となり好ましくない。また、約300秒で結晶転移はほぼ飽和に達する。

- さらに当該アニーリング工程での縦方向への微延伸は好ましいが、収縮させなければならない。収縮すると、ポリプロピレン結晶の配向状態が乱れて、多孔形成が阻害され、得られるフィルムの空孔率及び透気性が低下する。また縦延伸率30%を越えて延伸してもそれ以上の効果は得られないうえ、破断の可能性が生じるので好ましくない。

かかるアニーリングの方法としては、縦延伸シートを本発明のアニーリング条件を満たす温度保持設備、例えば横延伸装置内の延伸前余熱部、温風ヒーター、赤外線（IR）ヒーター、加熱ロール、オープン及び温浴等を单一又は組み合わせて用いればよい。中でも、加熱ロールはシートに直接接触するので、かかる $\beta$

晶から $\alpha$ 晶への結晶転移がスムーズに進行し、1～10秒程度の短時間で完了するので好ましい。

かかるアニーリング処理の方法としては、より詳しくは、①縦延伸装置と横延伸装置の間に温風ヒーター、赤外線ヒーター、加熱ロール、オープン及び温浴等の加熱装置を单一又は組み合わせて本発明のアニーリング条件を満たす加熱ゾーンを設けてアニーリングする方法、②縦延伸装置の最後尾の加熱ロールを用いてアニーリングする方法、③横延伸装置の最前部の余熱ゾーンを用いてアニーリングする方法等があり、これら①、②及び③を単独で又は組み合わせて行えばよい。

また、縦延伸シートのアニーリングの際に、縦延伸シートを縦方向に収縮させないようになるのが好ましく、そのためには、例えば、縦延伸シートの縦方向の長さが変化しないように、アニーリングゾーンの前後にシートすべり防止用ロール（ピンチロール）の設置等の方法を採用すればよい。

#### <横延伸>

続いて、縦延伸シート又はアニーリング処理された縦延伸シートは、横延伸装置に導かれ、延伸温度120～155℃、好ましくは140～150℃、延伸倍率4～10倍、好ましくは6～8倍、横延伸歪み速度10～300%/sec、好ましくは20～200%/sec、より好ましくは40～150%/secの条件で横延伸される。

ここで、横延伸歪み速度は、縦延伸シートの幅D<sub>t</sub>に対する横延伸速度V<sub>t</sub>の比V<sub>t</sub>/D<sub>t</sub>（又は100V<sub>t</sub>%/D<sub>t</sub>）として求められる速度である。

延伸温度が120℃未満では延伸工程で破断する可能性があり、155℃を越えると透気性が低下する。延伸倍率が4倍未満では生産性に乏しく、10倍を越えると横延伸工程で破断する可能性がある。

従来の製造法では横延伸歪み速度は多孔形成及び横延伸時の破断に大きく影響して、例えば歪み速度が100%/secまで速くなると著しく通気性は低下し、また破断する可能性も高くなるので17%/sec以下の歪み速度が推奨されていた。しかしながら本発明の製造方法を適用することにより、100～300%/secの速い歪み速度でも破断することなく充分な通気性を有す多孔性フィルムの製造が可能である。

かくして得られる当該多孔性フィルムは、電子顕微鏡によるフィルム断面観察で、前記（a）及び（b）の多孔構造を示すことを特徴とする。

### 実施例

5

以下に実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。尚、アミド系化合物のポリプロピレン系樹脂溶融物中における溶解温度、原反シートのK値、 $\beta$ 晶含量、縦延伸シートの $\beta$ 晶配向度、横延伸時時の破断回数、多孔性フィルムの空孔率、平均孔径及、最大孔径、ガーレ透気度、電気抵抗予測値、透湿度、防漏性、

10 引張強度、風合い及び厚みの均一性は各々以下の方法により求めた。

#### 溶解温度

実施例及び比較例において、Tダイ押し出しに供した樹脂ペレットを昇温装置を備えた光学顕微鏡を用いて昇温速度10°C／分の条件下で観察して、アミド系化合物の結晶がポリプロピレン系樹脂溶融物中で溶解する温度を求めた。又、アミド系化合物がポリプロピレン系樹脂溶融物中に完全溶解しているか否かは、樹脂の溶融混合時及びTダイ押し出し時に、それぞれ溶融樹脂及び溶融シートを直接目視観察することで確認した。完全溶解している場合の溶融樹脂は透明であり、完全溶解していない場合は、白色半透明若しくは白濁している。

#### K値

20 原反シートのX線回折を行い、以下の式よりK値を求めた。

$$K\text{値} = H(\beta_1) / [H(\beta_1) + H(\alpha_1) + H(\alpha_2) + H(\alpha_3)]$$

$H(\beta_1)$  :  $\beta$ 晶(300)面の回折強度(高さ)

$H(\alpha_1)$  :  $\alpha$ 晶(110)面の回折強度(高さ)

$H(\alpha_2)$  :  $\alpha$ 晶(040)面の回折強度(高さ)

25  $H(\alpha_3)$  :  $\alpha$ 晶(130)面の回折強度(高さ)。

#### $\beta$ 晶含量

ポリプロピレン原反シートを適当な大きさに切って作成したサンプルを、窒素雰囲気下、昇温速度20°C/minで示差走査熱量分析(DSC)を行い、このDSCサーモグラムから得られる $\alpha$ 晶と $\beta$ 晶の融解熱量から以下の式に従い求め

たものである。

$$\beta \text{ 晶含量 (\%)} = 100 \times H\beta / (H\beta + H\alpha)$$

[式中、 $H\beta$  は  $\beta$  晶の融解熱量（単位 J/g）を示し、 $H\alpha$  は  $\alpha$  晶の融解熱量（単位 J/g）を示す。]

5 横延伸時の破断回数

1 時間の連続した多孔性フィルム製造において、破断した回数。破断が 1 回でも生じると生産性が著しく低下するので、1 時間の操業時間において破断があつてはならない。

縦延伸シートの  $\beta$  晶配向度

10  $\beta$  晶ラメラ層の配向度は、極点試料台を用いた X 線回折測定から求めた  $\beta$  晶の結晶格子 (300) 面の極図形データから、 $\cos \theta_{TD}$  の自乗平均値  $\langle \cos^2 \theta_{TD} \rangle$  を算出して  $\beta$  晶の配向度とした。ここで  $\theta_{TD}$  は、フィルムの幅方向 (TD) を主参照軸とした場合に、当該 TD 軸と規格化配向分布関数から求めた (300) 面の平均化した逆格子ベクトルとが成す角度である。 $\beta$  晶が無配向の時、 $\langle \cos^2 \theta_{TD} \rangle = 1/3$  であり、完全配向の時、 $\langle \cos^2 \theta_{TD} \rangle = 0$  となる（高分子実験学 17 共立出版 高分子実験学 17 「高分子の固体構造II」参照）。X 線回折測定条件を以下に示す。

[X 線回折装置] 理学社製全自動 X 線回折装置 RINT 2000

測定手法: Decker の透過法及び Schulz の反射法

20 走査スピード: 40°/min

走査範囲: 透過法 0.0~50.0°/10.0° ステップ

反射法 40.0~90.0°/10.0° ステップ

2θ 固定角度: 16.0° ( $\beta$  晶 (300) 面の 2θ 角度に対応)

X 線: Cu/50kV/200mA

25 空孔率

延伸フィルムを正方形状に切り取り、一辺の長さ (L cm)、重量 (W g)、厚み (D cm) を測定し、以下の式より求めた：

$$\text{空孔率} = 100 - 100 (W/\rho) / (L^2 \times D)$$

[式中、 $\rho$  は、延伸前のポリプロピレン原反シートの密度を示す。]。

孔径

孔径は、バブルポイント法（J I S K 3 8 3 2）、水銀圧入法及びフィルム断面の電子顕微鏡（S E M）観察から求めた。

- ・バブルポイント法（B P 法）：バブルポイント型孔径測定装置（P M I 社製  
5 「パームポロメーター C F P - 1 2 0 0 A E L」）を用いて平均孔径及び最大孔  
径を求めた。
- ・水銀圧入法：水銀圧入型孔径測定装置（島津製作所製、「マイクロメリティックス オートポアIII 9 4 2 0 型）から得られた全細孔容積（V）と細孔比表面  
積（A）から、細孔を円筒形と仮定して、以下の式に従い求めた。  
10 平均孔径 =  $4 V / A$   
15 • S E M 観察：3 センチ角に切り取った多孔性フィルムを、70 °C の融解パラフ  
ィンに浸せきして、フィルムが半透明になるまでパラфинをフィルムに含浸さ  
せた後、取り出してパラфинを冷却固化した。次いで、フィルムをドライアイ  
ス上に密着して充分冷却しながら、剃刃でフィルムの縦方向又は横方向に切り取  
15 った。次に、含浸パラфинをヘキサンで抽出除去後、乾燥して、イオンスパッ  
タリング装置（J E O L 社製 I O N S P U T T E R J F C - 1 1 0 0）で  
金蒸着してフィルム断面観察用サンプルとした。これを電子顕微鏡（J E O L 社  
製 J S M - T 2 0 0）に供して、倍率 1 0 0 0 倍でフィルム断面の写真撮影を行  
い、フィルム表面を含む断面写真を得た。得られた横及び縦方向に沿った断面写  
20 真から、横方向、縦方向及び厚み方向の最大孔径を読みとった。

ガーレ透気度

A S T M D 7 2 6 に準拠して 1 0 m l の空気がフィルム表面積 6. 4 5 2 c  
m<sup>2</sup> を、2. 3 c m H g の圧力下で通過する時間（s e c）を測定した。

電気抵抗

- 25 フィルム厚み 1 m i l (2 5 μm) 当たりの電気抵抗値は、A S T M D 7 2  
6 に準拠して測定したガーレ透気度値（s e c）及び平均孔径（μm）から（式  
1）を用いて算出される。

（式 1）は、（式 2）及び（式 3）から成る。ガーレ透気度値（s e c）と平  
均孔径（μm）との積（s e c · μm）と電気抵抗 R m A (m o h m · i n<sup>2</sup>)

に、(式2)の比例関係が認められており(R.W.Callahan等、The Tenth International Seminar on Primary and Secondary Battery Technology and Application、March 1-4、1993)、得られたRmAと(式3)からフィルム厚み1m i l当たりの電気抵抗が得られる(特開2000-30683号)。

5       $R = 25 (4.2 t_{\text{cur}} d) / L$     (式1)

[式中、Rは、31重量%KOH電解液中のフィルム厚み25μm当たりの電気抵抗推定値(ohm·in)を示し、 $t_{\text{cur}}$ は、ASTM D726に準拠して測定したガーレ透気度(sec/10ml)を示し、dは、水銀圧入法から求めた平均孔径(μm)を示し、Lは、フィルム厚み(μm)を示す。]

10     本発明では、R(ohm·in/mi l)値を電気抵抗の推定値とした。電池セパレーターの電気抵抗値は一般に低い方が望ましく、具体的には厚み1m i l当たりの電気抵抗値Rが30ohm·in/mi l未満、好ましくは20ohm·in/mi l未満である。

$RmA = 4.2 t_{\text{cur}} d$                           (式2)

15      $R = 25 RmA / L$                           (式3)

上記(式2)及び(式3)において、

RmA : 31%KOH溶液中のフィルムの電気抵抗推定値(mohm·in<sup>2</sup>)

$t_{\text{cur}}$  : ASTM D726に準拠して測定したガーレ透気度(sec)

d : 水銀圧入法から求めた平均孔径(μm)

20     L : フィルム厚み(μm)

R : 31%KOH溶液中のフィルム厚み25μm(1mi l)当たりの電気抵抗推定値(ohm·in/mi l)]。

#### 透湿度

JIS Z 0208に準拠して測定した。

25     引張強度

JIS K 7127に準拠して測定した。

#### 防漏性

純水の代わりに界面活性剤(ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム(エチレンオキシド付加モル数=3モル))の0.25重量%水溶液を用い

た以外は、J I S L 1 0 9 2に準拠し、耐水圧（kPa）を求めた。

#### フィルム厚みの均一性

得られた多孔性フィルムの幅方向の中心線（即ち、フィルムの幅を二等分する点を縦方向につないだ中心線）に沿って、縦方向に1cm間隔で100点について、フィルムの厚みを膜厚計（サンコウ電子研究所製「SME-1」）で測定し、平均厚み（T<sub>ave</sub>）、最大厚み（T<sub>max</sub>）及び最小厚み（T<sub>min</sub>）を求め、式（T<sub>max</sub>-T<sub>min</sub>）／T<sub>ave</sub>より算出した。この値が小さい程厚みの均一性は高い。

#### 風合い

得られた多孔性フィルムを1辺30cmの正方形に切り取り、手のひらで丸めながら指触した際の柔軟性を下記の基準に従い3段階評価した。

◎：柔軟性が非常に良好

○：柔軟性良好

△：やや硬くゴワゴワ感有り。

#### 実施例A [ (I)法 ]

15 MFR 2.7 g／10分、エチレン含量6.2重量%のプロピレンーエチレンブロックコポリマー100重量部に対して、β晶核剤N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミド0.05重量部ならびに酸化安定剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガノックス1010及びイルガフォス168各々0.05重量部をヘンシェルミキサーで混合し、一軸押出機を用いて250℃で溶融混合した後、冷却、カットしてβ晶核剤配合樹脂ペレットを調製した。尚、上記アミド系化合物が溶融混合時に溶融ポリプロピレンに完全に溶解していることは、一軸押出機のダイ先端から出る溶融樹脂が透明であることを目視観察して確認した。

次にこの樹脂ペレットをTダイ押出機（スクリュー径65mmの二軸押出機+幅350mmのTダイ）を用いて200℃の樹脂温度でシート状に押し出し、表面温度120℃に保持された直径600mmのチルロール上で12秒間かけて冷却固化し、原反幅300mm、厚さ380μmのポリプロピレン原反シートを得た。尚、上記アミド系化合物がTダイ押し出し時に完全溶解していないことは、Tダイ先端から出る溶融シートが白色半透明であることを目視観察して確認した。こ

の縦延伸前の原反シートを一部切り取って、K値、 $\beta$ 晶含量を測定した。

- 続いてロール表面温度90℃の縦延伸装置に導き縦方向に4倍延伸して、幅255mmの縦延伸シートを得た。この時の縦延伸ロール間距離は100mmで、原反シートの幅方向のネックイン率は15%であった。また縦延伸後に切り取つ  
5 た縦延伸シートをX線回折測定に供して $\beta$ 晶配向度 $\langle \cos^2 \theta_{\text{B}} \rangle$ を求めた。

続いて、この縦延伸シートを表面温度145℃のロールにて縦方向に10%の延伸をかけながらアニーリングした。この際の縦延伸シートとロールとのアニーリング接触時間は5秒であった。

- 続いて、このアニーリングされたシートを横延伸装置に導き、温度140℃、  
10 歪み速度100%/secで横方向に6.0倍にテンター延伸を行い、白色不透明な延伸フィルムを連続的に得た。

製造条件、製造過程における各種物性値及び得られた多孔性フィルムの各種物性値をそれぞれ表1に示す。

#### 実施例B [ (I)法 + (II)法 ]

- 15 縦延伸ロール間距離を180mmに変えてネックイン率を35%にした以外は、実施例Aと同様にして延伸フィルムを得た。各種条件及び物性値を表1に示す。

#### 実施例1 [ (II)法 ]

- $\beta$ 晶核剤N、N'-ジシクロヘキシル-2、6-ナフタレンジカルボキサミドの配合量を0.2重量部、樹脂ペレット調製時の溶融混合温度を240℃、Tダイ押し出し時の樹脂温度を220℃、ならびに縦延伸ロール間距離を435mmに変えてネックイン率を45%にした以外は、実施例Aと同様にして延伸フィルムを得た。各種条件及び物性値を表1に示す。

- 尚、本実施例1で得られたペレット中の上記 $\beta$ 晶核剤の結晶は、殆どが柱状結晶であり、一部が針状結晶であった。該結晶の溶解温度は、約280℃であり、  
25 220℃でのTダイ押出時には、 $\beta$ 晶結晶はほぼ無配向状態で析出していた。

#### 実施例2

縦延伸ロール間距離を230mmに変えてネックイン率を35%にした以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを得た。各種条件及び物性値を表1に示す。

#### 実施例3

縦延伸ロール間距離 155 mmに変えてネックイン率を 25 %にした以外は、実施例 1 と同様にして延伸フィルムを得た。各種条件及び物性値を表 1 に示す。

#### 実施例 4

- 縦延伸の後のロールによるアニーリング処理を省いた以外は実施例 1 と同様にして延伸フィルムを得た。各種条件及び物性値を表 1 に示す。

#### 実施例 5

縦延伸の後のロールによるアニーリング処理を省いた以外は実施例 2 と同様にして延伸フィルムを得た。各種条件及び物性値を表 1 に示す。

#### 実施例 6

- 10 縦延伸後のアニーリング工程で縦方向への延伸率を 10 %から 0 %へ変えた以外は、実施例 1 と同様にして延伸フィルムを得た。各種条件及び物性値を表 1 に示す。

#### 実施例 7

- 縦延伸後のアニーリング工程でロール温度を 145 °C から 140 °C へ変えた以外は、実施例 1 と同様にして延伸フィルムを得た。各種条件及び物性値を表 1 に示す。

#### 実施例 8

横延伸歪み速度を 150 % / sec とした以外は、実施例 1 と同様にして延伸フィルムを得た。各種条件及び物性値を表 1 に示す。

- 20 実施例 9

ポリプロピレン樹脂として、MFR 7.5 g / 10 分のプロピレンホモポリマーを用い、縦延伸時のロール表面温度を 120 °C にした以外は、実施例 A と同様にして延伸フィルムを得た。各種条件及び物性値を表 1 に示す。

#### 比較例 1

- 25 縦延伸ロール間距離を 115 mmに変えてネックイン率を 15 %にした以外は、実施例 1 と同様にして延伸フィルムを得た。各種条件及び物性値を表 1 に示す。

#### 比較例 2

縦延伸の後のロールによるアニーリング処理を省いた以外は比較例 1 と同様にして延伸フィルムを得た。各種条件及び物性値を表 1 に示す。

1

産業上の利用可能性

本発明によれば、 $\beta$ 晶系ポリプロピレン延伸物からなる多孔性フィルムの製造に際し、これまで問題であった延伸工程での破断性と延伸フィルムの透気性の高  
5 度なバランスが可能となり、電池セパレーターにも応用可能な連続貫通孔を有する透気性に優れた多孔性ポリプロピレンフィルムを実用的な条件下で工業的に製  
造することができる。

本発明のフィルムは、厚みの均一性に優れ、且つ空孔率及び透気性が高く、更  
に電池セパレーターに要求される電気抵抗を満足する多孔性ポリプロピレンフィ  
10 ルムである。

15

20

25

### 請求の範囲

1. ポリプロピレン系樹脂及び $\beta$ 晶核剤を含有する $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルムであって、フィルムの厚み均一性が0.1以下で  
5 あり、電子顕微鏡を用いたフィルムの縦及び横方向に沿った断面観察で下記(a)及び(b)の多孔構造を示すことを特徴とする $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルム：

(a) 横方向に沿った断面：縦方向に沿った断面像に比べて、多くのラメラ断面が存在する。当該ラメラ断面間に多数の空孔が有り、当該空孔の厚み方向の最大孔  
10 径及び横方向の最大孔径はそれぞれ0.1~5  $\mu\text{m}$ 及び1~50  $\mu\text{m}$ で、厚み方向の最大孔径／横方向の最大孔径の比は1/2~1/20である；  
(b) 縦方向に沿った断面：横方向に沿った断面像に比べて、ラメラ断面が少ないか又は存在しない。多数の空孔が有り、当該空孔の厚み方向の最大孔径及び縦方向の最大孔径はそれぞれ0.1~5  $\mu\text{m}$ 及び1~50  $\mu\text{m}$ で、厚み方向の最大孔  
15 径／縦方向の最大孔径の比は1/2~1/20である。

2. ポリプロピレン系樹脂及び $\beta$ 晶核剤を含有する $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルムであって、フィルムの厚み均一性が0.07~  
0.04であることを特徴とする請求項1に記載の $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロ  
20 ピレン逐次二軸延伸フィルム。

3. ASTM D726に従って測定したガーレ透気度が10~100 sec /10mlであり、空孔率が30~65%である請求項1に記載の $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルム。

25

4. ガーレ透気度と平均孔径から下記の式に従い算出した電気抵抗推定値Rが、300  $\text{ohm} \cdot \text{in}/\text{m}^2$ 未満である請求項1に記載の $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルム：

$$R = 25 (4.2 t_{\text{Gur}} d) / L$$

[式中、Rは31重量%KOH溶液中のフィルムの電気抵抗の推定値(ohm·in/mil)を示し、 $t_{\text{gur}}$ はASTM D726に従って測定したガーレ透気度(sec/10ml)を示し、dは水銀圧入法により求めた平均孔径(μm)を示し、Lはフィルム厚み(μm)を示す]。

5

5. 平均孔径が、バブルポイント法(JIS K 3832)で測定した場合に0.04~0.06 μmであり、水銀圧入法で測定した場合に0.10~0.50 μmであり、

10 フィルム断面の電子顕微鏡(SEM)観察から求めた場合に、フィルム厚み方向の最大孔径が0.1~5 μm、厚み方向に垂直な方向の最大孔径が1~50 μmであり、

JIS Z 0208に準拠して測定した透湿度が、3000~6000 g/m<sup>2</sup>·24hであり、

15 JIS K 7127に準拠して測定した引張強度が、縦方向及び横方向共に50~100 MPaであり、

純水の代わりに界面活性剤(ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム(エチレンオキシド付加モル数=3モル))の0.25重量%水溶液を用いた以外はJIS L 1092に準拠して測定した耐水圧が200~400 kPaである

20 ことを特徴とする請求項1に記載のβ晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルム。

6. β晶核剤が、(1)N, N'-ジフェニルヘキサンジアミド、N, N'-ジシクロヘキシルテレタルアミド及びN, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキサミドからなる群から選択される少なくとも1種、

(2)N, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジベンゾイル-1, 5-ジアミノナフタレン、N, N'-ジベンゾイル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン及びN, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-1, 4-ジアミノシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも1種、

- (3) N-シクロヘキシル-4-(N-シクロヘキサンカルボニルアミノ) ベンズアミド及びN-フェニル-5-(N-ベンゾイルアミノ) ペンタンアミドからなる群から選択される少なくとも1種、又は
- (4) 上記(1)~(3)のアミド系化合物の2種以上の混合物
- 5 である請求項1に記載の $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルム。
7. ポリプロピレン系樹脂及び $\beta$ 晶核剤を含有する $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルムであって、フィルムの厚み均一性が0.1以下  
10 であり、電子顕微鏡を用いたフィルムの縦及び横方向に沿った断面観察で下記  
(a)及び(b)の多孔構造：
- (a) 横方向に沿った断面：縦方向に沿った断面像に比べて、多くのラメラ断面が存在する。当該ラメラ断面間に多数の空孔が有り、当該空孔の厚み方向の最大孔径及び横方向の最大孔径はそれぞれ0.1~5 μm及び1~50 μmで、厚み方  
15 向の最大孔径/横方向の最大孔径の比は1/2~1/20である；
- (b) 縦方向に沿った断面：横方向に沿った断面像に比べて、ラメラ断面が少ないか又は存在しない。多数の空孔が有り、当該空孔の厚み方向の最大孔径及び縦方向の最大孔径はそれぞれ0.1~5 μm及び1~50 μmで、厚み方向の最大孔径/縦方向の最大孔径の比は1/2~1/20である
- 20 を示す $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルムの製造方法であって、 $\beta$ 晶核剤を含有するポリプロピレン系樹脂組成物の溶融物をTダイから押し出し、チルロール上で冷却して得られる $\beta$ 晶含有ポリプロピレン原反シートを縦延伸し、次いで横延伸する逐次二軸延伸工程を包含し、以下の(I)法及び/又は  
(II)法を行うことにより、縦延伸後に得られるシートのX線回折測定により求め  
25 た $\beta$ 晶の結晶格子(300)面の極図形から算出した $\beta$ 晶の配向度を0.30未満とすることを特徴とする製造方法：
- (I)法： $\beta$ 晶核剤として下記のアミド系化合物の針状結晶及びポリプロピレン系樹脂を含有するポリプロピレン系樹脂組成物を調製し、ポリプロピレン系樹脂の融点以上であってアミド系化合物の針状結晶がポリプロピレン系樹脂の溶融物に

溶解する温度未満の温度（T 1）において、該 $\beta$ 晶核剤の針状結晶を含有するポリプロピレン系樹脂組成物を溶融し、上記温度（T 1）において、アミド系化合物の針状結晶が存在する状態で溶融ポリプロピレン系樹脂組成物をTダイから押し出す（ここで、上記アミド系化合物は、

- 5       (1) N, N'-ジフェルヘキサンジアミド、N, N'-ジシクロヘキシルテレフタルアミド及びN, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキサミドからなる群から選択される少なくとも1種、  
          (2) N, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジベンゾイル-1, 5-ジアミノナフタレン、N, N'-ジベンゾイル-1,
- 10      10 4-ジアミノシクロヘキサン及びN, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-1, 4-ジアミノシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも1種、  
          (3) N-シクロヘキシル-4-(N-シクロヘキサンカルボニルアミノ)ベンズアミド及びN-フェニル-5-(N-ベンゾイルアミノ)ペンタンアミドからなる群から選択される少なくとも1種、又は  
          (4) 上記(1)～(3)のアミド系化合物の2種以上の混合物
- 15      である。)

(II) 法：縦延伸時のネックイン率を25%以上55%以下とする。

- 8.      縦延伸後のシートを、130～160℃で1～300秒間、縦方向に縦延伸率0～30%で延伸しながらアニーリング処理し、次いで横延伸することを特徴とする請求項7に記載の多孔性フィルムの製造方法。

- 9.      横延伸工程において、延伸温度120～155℃、延伸倍率4～10倍で、100～300%/secの横延伸歪み速度で横延伸することを特徴とする請求項7又は8に記載の多孔性フィルムの製造方法。

10.     ポリプロピレン系樹脂及び $\beta$ 晶核剤を含有する $\beta$ 晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルムであって、フィルムの厚み均一性が0.1以下であり、電子顕微鏡を用いたフィルムの縦及び横方向に沿った断面観察で下記

(a)及び(b)の多孔構造：

(a)横方向に沿った断面：縦方向に沿った断面像に比べて、多くのラメラ断面が存在する。当該ラメラ断面間に多数の空孔が有り、当該空孔の厚み方向の最大孔径及び横方向の最大孔径はそれぞれ0.1～5μm及び1～50μmで、厚み方5向の最大孔径／横方向の最大孔径の比は1／2～1／20である；

(b)縦方向に沿った断面：横方向に沿った断面像に比べて、ラメラ断面が少ないか又は存在しない。多数の空孔が有り、当該空孔の厚み方向の最大孔径及び縦方向の最大孔径はそれぞれ0.1～5μm及び1～50μmで、厚み方向の最大孔径／縦方向の最大孔径の比は1／2～1／20である。

10 を示し、

ガーレ透気度と平均孔径から下記の式

$$R = 25 (4.2 t_{Gur} d) / L$$

[式中、Rは31重量%KOH溶液中のフィルムの電気抵抗の推定値 (ohm·in/mil) を示し、 $t_{Gur}$ はASTM D726に従って測定したガーレ透気度 (sec/10ml) を示し、dは水銀圧入法により求めた平均孔径 (μm) を示し、Lはフィルム厚み (μm) を示す。]

に従い算出した電気抵抗推定値Rが、300ohm·in/mil未満であるβ晶核剤含有多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルムを含む電池セパレーター。

20 11. β晶核剤が、

(1)N, N'-ジフェニルヘキサンジアミド、N, N'-ジシクロヘキシルテレフタルアミド及びN, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキサミドからなる群から選択される少なくとも1種、

(2)N, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-p-フェニレンジアミン、N, N-25'ジペンソイル-1, 5-ジアミノナフタレン、N, N'-ジベンゾイル-1, 4-ジアミノシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも1種、

(3)N-シクロヘキシル-4-(N-シクロヘキサンカルボニルアミノ)ベンズアミド及びN-フェニル-5-(N-ベンゾイルアミノ)ペンタンアミドからな

る群から選択される少なくとも1種、又は

(4)上記(1)～(3)のアミド系化合物の2種以上の混合物  
である請求項10に記載の電池セパレーター。

5

10

15

20

25

1 / 6

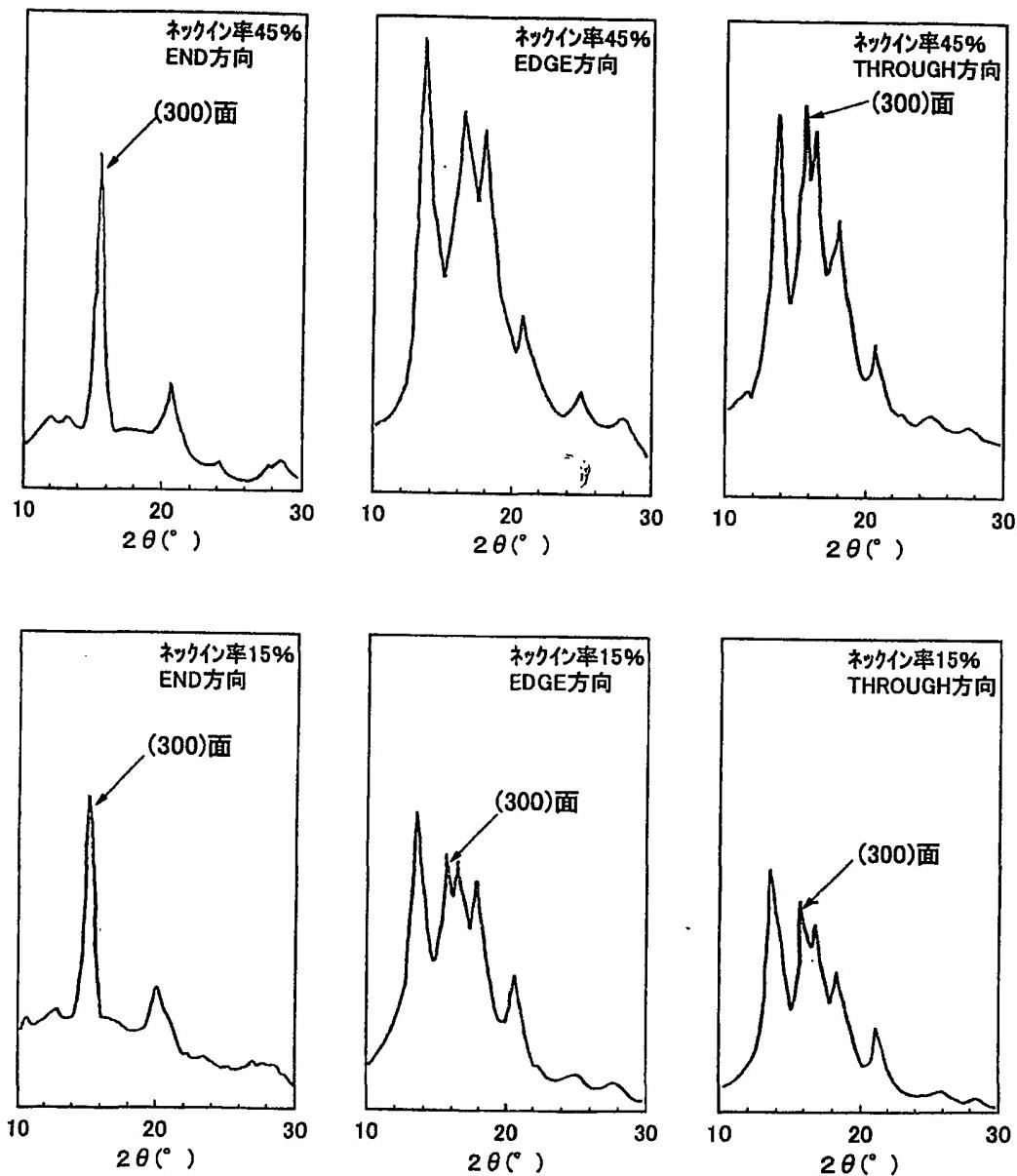


Fig. 1

2 / 6

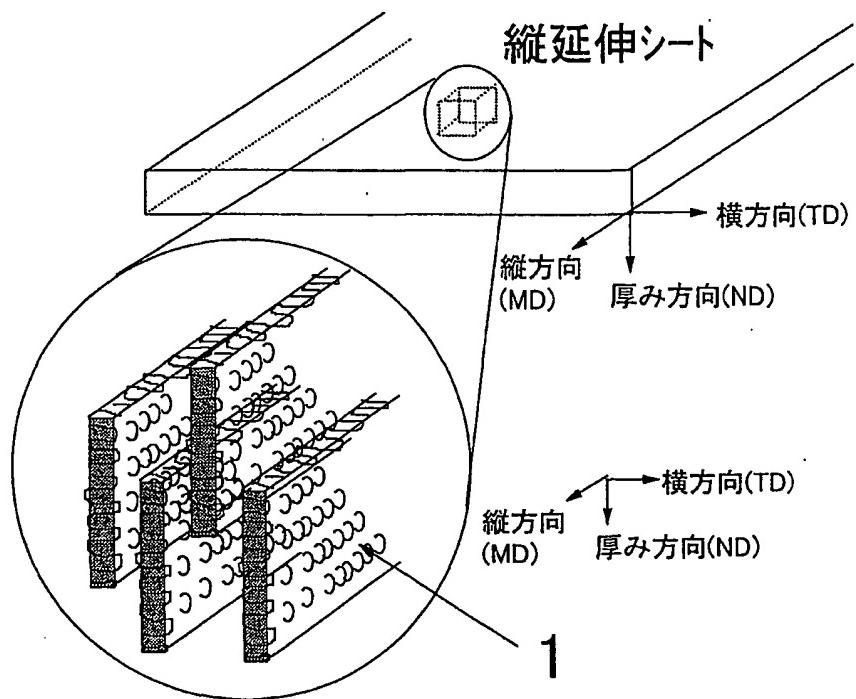
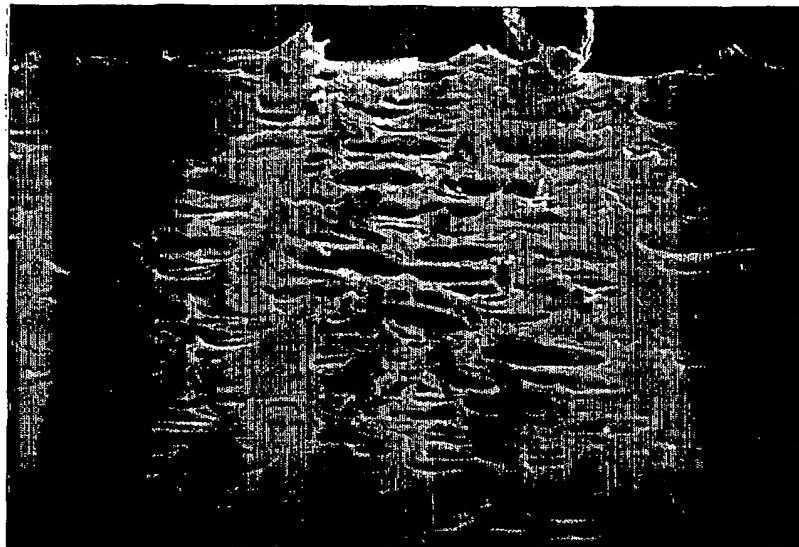


Fig. 2

3 / 6

(A)



(B)

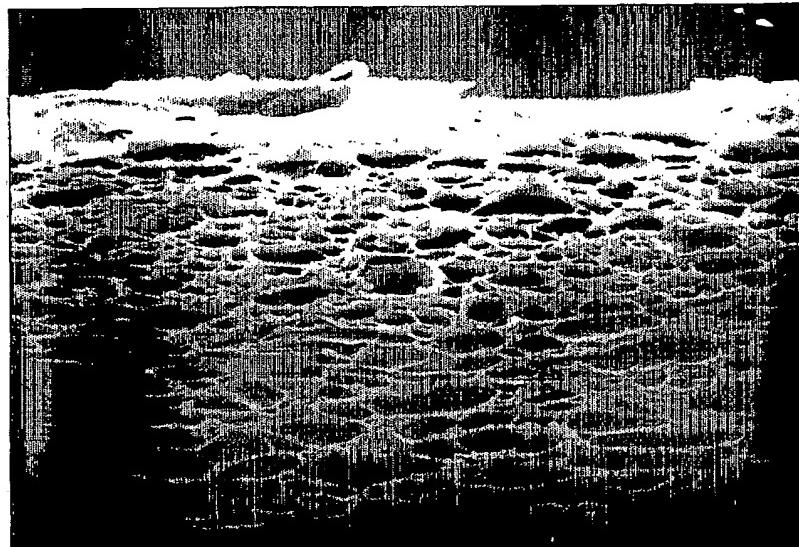


Fig. 3

4 / 6

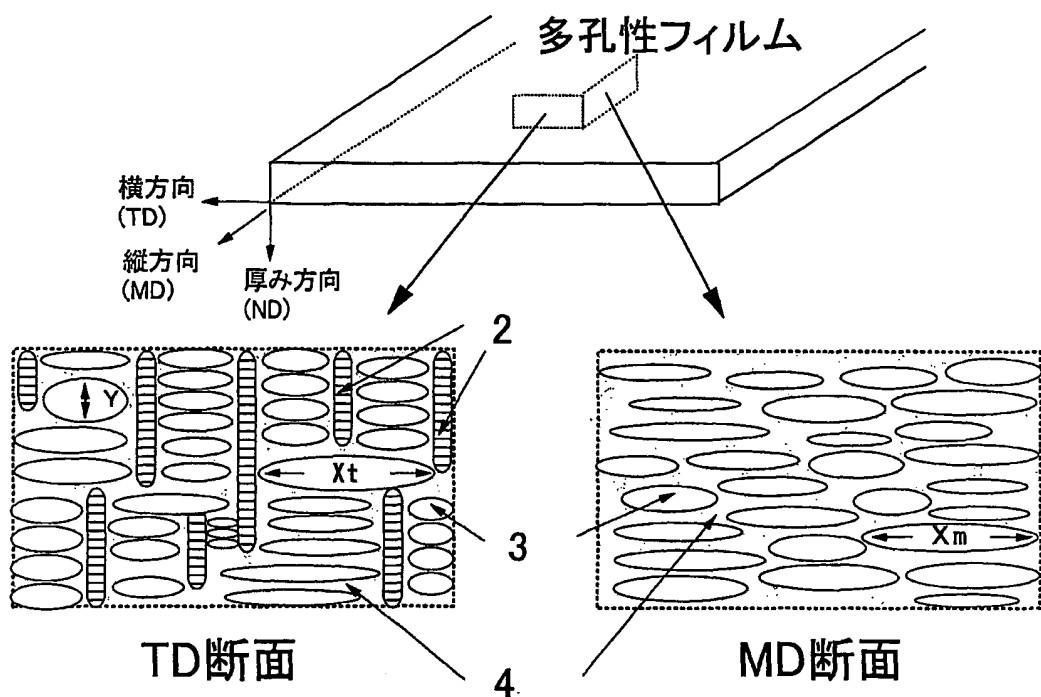


Fig.4

5 / 6

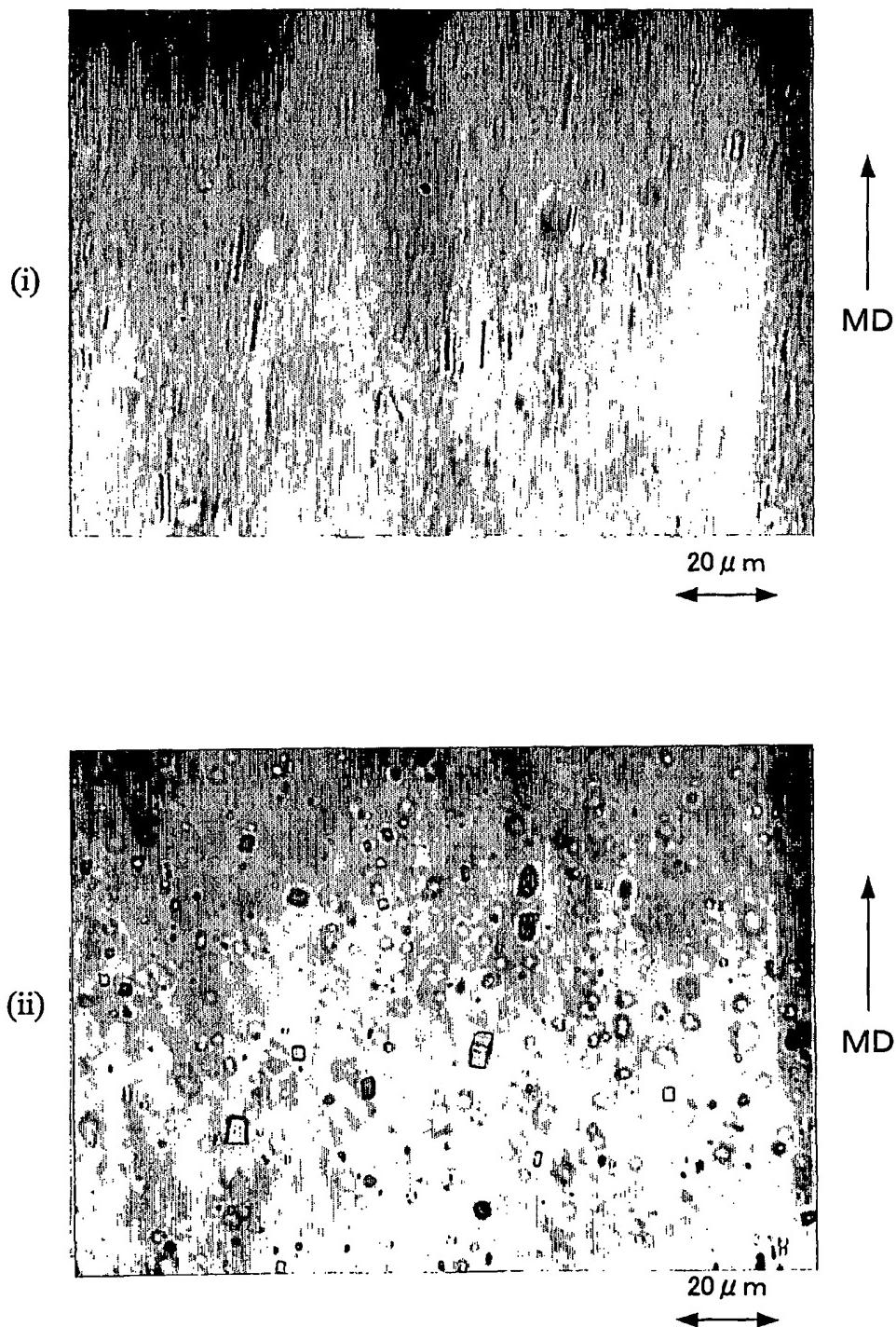


Fig. 5

6 / 6

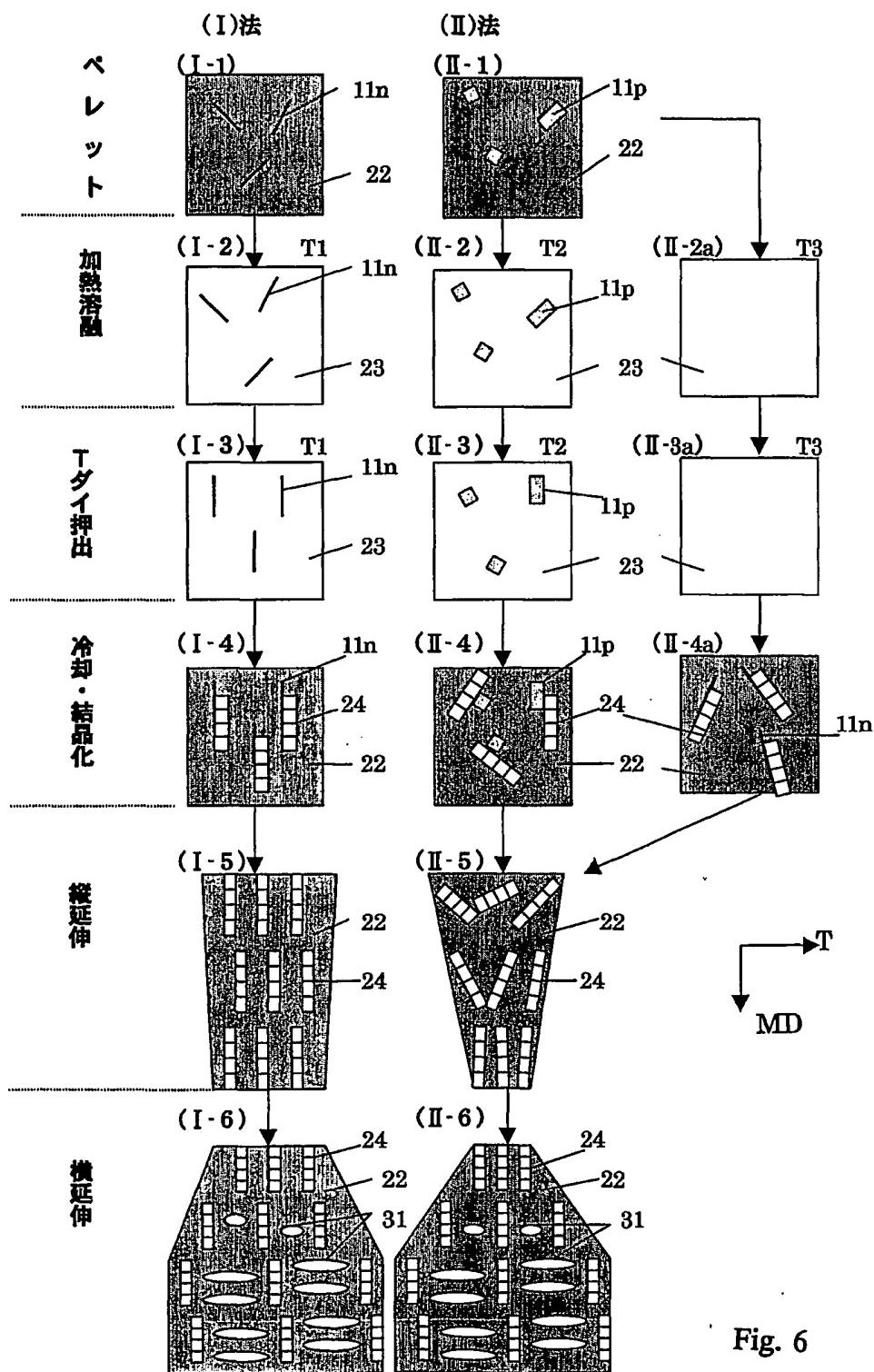


Fig. 6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B29C55/14, C08J9/00, H01M2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B29C55/00-B29C55/30, C08J9/00-C08J9/42, H01M2/00-H01M2/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CS (STN), WPI/L(QUESTEL), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 01/92386 A1 (New Japan Chemical Co., Ltd.), 06 December, 2001 (06.12.01), Claims & JP 2001-342272 A	1-9 10-11
X Y	JP 2000-169608 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims; Par. No. [0036] (Family: none)	1-9 10-11
X	EP 632095 A2 (New Japan Chemical Co., Ltd.), 04 January, 1995 (04.01.95), Claims; page 9 & JP 7-33895 A	1-11
X Y	JP 6-64038 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 08 March, 1994 (08.03.94), Claims; Par. No. [0024] (Family: none)	1-9 10-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 12 April, 2002 (12.04.02)	Date of mailing of the international search report 23 April, 2002 (23.04.02)
--	---

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01304

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 90/11321 A1 (Amoco Corp.), 04 October, 1990 (04.10.90), Claims; page 15 & JP 3-504739 A & EP 418369 A1 & US 4975469 A	1-9 10-11
X	JP 6-287369 A (Tokuyama Corp.), 11 October, 1994 (11.10.94), Claims; Par. No. [0015] (Family: none)	1-9 10-11
X	JP 7-148837 A (Tokuyama Corp.), 13 June, 1995 (13.06.95), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	1-9 10-11
X	JP 60-262625 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 26 December, 1985 (26.12.85), Claims; page 3, upper left column (Family: none)	1-9 10-11
X	JP 62-195030 A (Toray Industries, Inc.), 27 August, 1987 (27.08.87), Claims; page 2, lower right column (Family: none)	1-9 10-11
X	JP 63-199742 A (Toray Industries, Inc.), 18 August, 1988 (18.08.88), Claims; page 3, upper left column (Family: none)	1-11
X	JP 2-311539 A (Toray Industries, Inc.), 27 December, 1990 (27.12.90), Claims; page 4, lower left column (Family: none)	1-9 10-11
X	JP 8-3353 A (Tonen Chemical Corp.), 09 January, 1996 (09.01.96), Claims; Par. No. [0018] (Family: none)	1-9 10-11
X	JP 7-118429 A (Tonen Chemical Corp.), 09 May, 1995 (09.05.95), Claims; Par. No. [0021] (Family: none)	1-11
X	JP 5-222236 A (Tonen Chemical Corp.), 31 August, 1993 (31.08.93), Claims; Par. No. [0034] (Family: none)	1-11
X	JP 5-222237 A ((Tonen Chemical Corp.), 31 August, 1993 (31.08.93), Claims; Par. No. [0025] (Family: none)	1-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/01304

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-12799 A (Tonen Chemical Corp.), 16 January, 1996 (16.01.96), Claims; Par. No. [0036] (Family: none)	1-11
X Y	JP 8-225662 A (Oji Yuka Goseishi K.K.), 03 September, 1996 (03.09.96), Claims; Par. No. [0022] (Family: none)	1-9 10-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/01304

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: 1-11  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
(see extra sheet)
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest     The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
                             No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01304

Continuation of Box No.I-2 of continuation of first sheet(1)

The definitions by desired properties and states "thickness uniformity" and "the presence of the following porous structures (a) and (b) as determined by the observation of lengthwise and widthwise sections of film under an electron microscope: (a) widthwise section which has more sections of lamella as compared with the lengthwise section, the sections of lamella containing many voids with the maximum pore diameters of the voids in the thickness and widthwise directions being 0.1 to 5  $\mu\text{m}$  and 1 to 50 $\mu\text{m}$  respectively and with the ratio of the maximum pore diameter in the thickness direction to that in the widthwise direction ranging from 1/2 to 1/20; and (b) lengthwise section which either contains less sections of lamella as compared with the widthwise section or is free from sections of lamella, and contains many voids having the maximum pore diameters in the thickness and lengthwise directions of 0.1 to 5  $\mu\text{m}$  and 1 to 50 $\mu\text{m}$  respectively with the ratio of the maximum pore diameter in the thickness direction to that in the lengthwise direction ranging from 1/2 to 1/20" in claim 1;

the definitions by desired properties and states "thickness uniformity", "a specified porous structure set forth in claim 1, as determined by the observation of lengthwise and widthwise sections of film under an electron microscope", "Gurley permeability", and "void content" in claim 3;

the definitions by desired properties and states "thickness uniformity", "a specified porous structure set forth in claim 1, as determined by the observation of lengthwise and widthwise sections of film under an electron microscope", and "estimation value of electric resistance" in claim 4; and

the definitions by desired properties and states "thickness uniformity", "a specified porous structure set forth in claim 1, as determined by the observation of lengthwise and widthwise sections of film under an electron microscope" "mean pore diameters determined by the bubble point method and the mercury penetration method respectively", "maximum pore diameters in the film thickness direction and the direction perpendicular thereto", "moisture permeability", "tensile strength", and "water pressure resistance" in claim 5

each include extremely various successively biaxial-oriented porous polypropylene films. However, only an extremely small part of the films claimed are supported by the description within the meaning of Article 6 of the PCT and disclosed within the meaning of Article 5 of the PCT.

Further, the above definitions by desired properties and states are not ordinarily used in this technical field, and therefore the range of films having such properties and states cannot be concretely specified even if the technical common knowledge at the filing of this application is taken into consideration. Thus claims 1-6 do not satisfy the requirements of clearness within the meaning of Article 6 of the PCT.

The definitions by desired properties and states "thickness uniformity" and "the presence of the following porous structures (a) and (b) as determined by the observation of lengthwise and widthwise sections of film under an electron microscope: (a) widthwise section which has more sections of lamellae as compared with the lengthwise section, the sections of lamella containing many voids with the maximum pore diameters of the voids in the thickness and widthwise directions being 0.1 to 5  $\mu\text{m}$  and 1 to 50 $\mu\text{m}$  respectively and with the ratio of the maximum pore diameter in the thickness direction to that in the widthwise direction ranging from 1/2 to 1/20;

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01304

Continuation of Box No.I-2 of continuation of first sheet(1)

and (b) lengthwise section which either contains less sections of lamellas as compared with the widthwise section or is free from sections of lamella, and contains many voids having the maximum pore diameters in the thickness and lengthwise directions of 0.1 to 5  $\mu\text{m}$  and 1 to 50 $\mu\text{m}$  respectively with the ratio of the maximum pore diameter in the thickness direction to that in the lengthwise direction ranging from 1/2 to 1/20" in claim 7 are not ordinarily used in this technical field, and the range of films having such properties and states cannot be concretely specified even if the technical common knowledge at the filing of this application is taken into consideration. Thus claims 7-9 do not satisfy the requirements of clearness within the meaning of Article 6 of the PCT.

The definitions by desired properties and states "thickness uniformity", "the presence of the following porous structures (a) and (b) as determined by the observation of lengthwise and widthwise sections of film under an electron microscope: (a) widthwise section which has more sections of lamellas as compared with the lengthwise section, the sections of lamellas containing many voids with the maximum pore diameters of the voids in the thickness and widthwise directions being 0.1 to 5  $\mu\text{m}$  and 1 to 50 $\mu\text{m}$  respectively and with the ratio of the maximum pore diameter in the thickness direction to that in the widthwise direction ranging from 1/2 to 1/20; and (b) lengthwise section which either contains less sections of lamella as compared with the widthwise section or is free from sections of lamella, and contains many voids having the maximum pore diameters in the thickness and lengthwise directions of 0.1 to 5  $\mu\text{m}$  and 1 to 50 $\mu\text{m}$  respectively with the ratio of the maximum pore diameter in the thickness direction to that in the lengthwise direction ranging from 1/2 to 1/20", and "estimation value of electric resistance" in claim 10 include extremely various successively biaxial-oriented porous polypropylene films, so that battery separators containing such films are also extremely various. However, only a small part of the battery separators claimed are supported by the description within the meaning of Article 6 of the PCT and disclosed within the meaning of Article 5 of the PCT.

Further, the above definitions by desired properties and states are not ordinarily used in this technical field, and therefore the range of battery separators having such properties and states cannot be concretely specified even if the technical common knowledge at the filing of this application is taken into consideration. Thus claims 10-11 do not satisfy the requirements of clearness within the meaning of Article 6 of the PCT.

Therefore, this international search has been carried out about claims 1-11 without consideration to the definitions by desired properties and states ("thickness uniformity", "a specified porous structure set forth in claim 1, as determined by the observation of lengthwise and widthwise sections of film under an electron microscope", "mean pore diameters measured by the bubble point method and the mercury penetration method" "maximum pore diameters in the film thickness direction and in the direction perpendicular thereto as determined by the observation of sections of film under an electron microscope", "moisture permeability", "tensile strength", and "water pressure resistance".

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int C17 B29C55/14, C08J9/00, H01M2/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int C17 B29C55/00-B29C55/30, C08J9/00-C08J9/42,  
H01M2/00-H01M2/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922年-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971年-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994年-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996年-2002年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA (STN), WP I / L (QUESTEL), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	WO 01/92386 A1 (NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.), 2001. 12. 06,	1-9
P, A	請求の範囲 & JP 2001-342272 A	10-11
X	JP 2000-169608 A (新日本理化株式会社), 2000. 06. 20,	1-9
Y	[特許請求の範囲], [0036] (FAMILY: NONE)	10-11
X	EP 632095 A2 (NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.), 1995. 01. 04. Claims, page 9 & JP 7-33895 A	1-11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理  
論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 04. 02

国際調査報告の発送日

23.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安藤 達也 印

4F 9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 6-64038 A (新日本理化株式会社)	1-9
Y	1994. 03. 08, [特許請求の範囲], [0024] (FAMILY: NONE)	10-11
X	WO 90/11321 A1 (AMOCO CORPORATION), 1990. 10. 04,	1-9
Y	We claim; page 15 & JP 3-504739 A & EP 418369 A1 & US 4975469 A	10-11
X	JP 6-287369 A (株式会社トクヤマ), 1994. 10. 11,	1-9
Y	[特許請求の範囲], [0015] (FAMILY: NONE)	10-11
X	JP 7-148837 A (株式会社トクヤマ), 1995. 06. 13,	1-9
Y	[特許請求の範囲], [0014] (FAMILY: NONE)	10-11
X	JP 60-262625 A (徳山曹達株式会社), 1985. 12. 26,	1-9
Y	特許請求の範囲, 3頁左上欄 (FAMILY: NONE)	10-11
X	JP 62-195030 A (東レ株式会社), 1987. 08. 27,	1-9
Y	特許請求の範囲, 2頁右下欄 (FAMILY: NONE)	10-11
X	JP 63-199742 A (東レ株式会社), 1988. 08. 18,	1-11
Y	特許請求の範囲, 3頁左上欄 (FAMILY: NONE)	
X	JP 2-311539 A (東レ株式会社), 1990. 12. 27,	1-9
Y	特許請求の範囲, 4頁左下欄 (FAMILY: NONE)	10-11
X	JP 8-3353 A (東燃化学株式会社), 1996. 01. 09,	1-9
Y	[特許請求の範囲], [0018] (FAMILY: NONE)	10-11
X	JP 7-118429 A (東燃化学株式会社), 1995. 05. 09,	1-11
Y	[特許請求の範囲], [0021] (FAMILY: NONE)	
X	JP 5-222236 A (東燃化学株式会社), 1993. 08. 31,	1-11
Y	[特許請求の範囲], [0034] (FAMILY: NONE)	
X	JP 5-222237 A (東燃化学株式会社), 1993. 08. 31,	1-11
Y	[特許請求の範囲], [0025] (FAMILY: NONE)	
X	JP 8-12799 A (東燃株式会社), 1996. 01. 16,	1-11
Y	[特許請求の範囲], [0036] (FAMILY: NONE)	
X	JP 8-225662 A (王子油化合成紙株式会社), 1996. 09. 03,	1-9
Y	[特許請求の範囲], [0022] (FAMILY: NONE)	10-11

**第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）**

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲 1-11 の一部 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、  
理由については、特別ページを参照。
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

**第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）**

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

**追加調査手数料の異議の申立てに関する注意**

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

## 第 I 檻の続き

請求の範囲1の「厚み均一性」及び「電子顕微鏡を用いたフィルムの縦及び横方向に沿った断面観察で(a)及び(b)の多孔構造を示す：(a)横方向に沿った断面：縦方向に沿った断面像に比べて、多くのラメラ断面が存在する。当該ラメラ断面間に多数の空孔が有り、当該空孔の厚み方向の最大孔径及び横方向の最大孔径はそれぞれ0.1～5μm及び1～50μmで、厚み方向の最大孔径／横方向の最大孔径の比は1/2～1/20である；(b)縦方向に沿った断面：横方向に沿った断面像に比べて、ラメラ断面が少ないか又は存在しない。多数の空孔が有り、当該空孔の厚み方向の最大孔径及び縦方向の最大孔径はそれぞれ0.1～5μm及び1～50μmで、厚み方向の最大孔径／縦方向の最大孔径の比は1/2～1/20である。」という所望の性質・状態による定義。

請求の範囲3の「厚み均一性」、「請求の範囲1で定義された、電子顕微鏡を用いたフィルムの縦及び横方向に沿った断面観察での所定の多孔構造」、「ガーレ透湿度」及び「空孔率」という所望の性質・状態による定義。

請求の範囲4の「厚み均一性」、「請求の範囲1で定義された、電子顕微鏡を用いたフィルムの縦及び横方向に沿った断面観察での所定の多孔構造」及び「電気抵抗推定値」という所望の性質・状態による定義。

請求の範囲5の「厚み均一性」、「請求の範囲1で定義された、電子顕微鏡を用いたフィルムの縦及び横方向に沿った断面観察での所定の多孔構造」、「バブルポイント法及び水銀圧入法でそれぞれ測定した平均孔径」、「フィルム断面の電子顕微鏡観察から求めたフィルム厚み方向の最大孔径及び厚み方向に垂直な方向の最大孔径」、「透湿度」、「引張強度」及び「耐水圧」という所望の性質・状態による定義は、

いずれも非常に多種多様の多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルムを包含するが、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルムのうち極めて限定的なものに過ぎないと認められる。

また、上記の所望の性質・状態による定義については、当技術分野において一般的に使用されているものではなく、出願時の技術常識を勘案してもそのような性質・状態を有するフィルムの範囲を具体的に特定できないから、請求の範囲1～6は、PCT6条における明確性の要件も欠いている。

請求の範囲7の「厚み均一性」及び「電子顕微鏡を用いたフィルムの縦及び横方向に沿った断面観察で(a)及び(b)の多孔構造を示す：(a)横方向に沿った断面：縦方向に沿った断面像に比べて、多くのラメラ断面が存在する。当該ラメラ断面間に多数の空孔が有り、当該空孔の厚み方向の最大孔径及び横方向の最大孔径はそれぞれ0.1～5μm及び1～50μmで、厚み方向の最大孔径／横方向の最大孔径の比は1/2～1/20である；(b)縦方向に沿った断面：横方向に沿った断面像に比べて、ラメラ断面が少ないか又は存在しない。多数の空孔が有り、当該空孔の厚み方向の最大孔径及び縦方向の最大孔径はそれぞれ0.1～5μm及び1～50μmで、厚み方向の最大孔径／縦方向の最大孔径の比は1/2～1/20である。」という所望の性質・状態による定義は、当技術分野において一般的に使用されているものではなく、出願時の技術常識を勘案してもそのような性質・状態を有する多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルムの範囲を具体的に特定できないから、請求の範囲7～9は、PCT6条における明確性の要件を欠いている。

請求の範囲10の「厚み均一性」、「電子顕微鏡を用いたフィルムの縦及び横方向に沿った断面観察で(a)及び(b)の多孔構造を示す：(a)横方向に沿った断面：縦方向に沿った断面像に比べて、多くのラメラ断面が存在する。当該ラメラ断面間に多数の空孔が有り、当該空孔の厚み方向の最大孔径及び横方向の最大孔径はそれぞれ0.1～5μm及び1～50μmで、厚み方向の最大孔径／横方向の最大孔径の比は1/2～1/20である；(b)縦方向に沿った断面：横方向に沿った断面像に比べて、ラメラ断面が少ないか又は存在しない。多数の空孔が有り、当該空孔の厚み方向の最大孔径及び縦方向の最大孔径はそれぞれ0.1～5μm及び1～50μmで、厚み方向の最大孔径／縦方向の最大孔径の比は1/2～1/20である。」及び「電気抵抗推定値」という所望の性質・状態による定義は、

非常に多種多様の多孔性ポリプロピレン逐次二軸延伸フィルムを包含することから、当該フィルムを含む電池セパレーターも非常に多種多様なものとなるが、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた電池セパレーターのうち極めて限定的なものに過ぎないと認められる。

また、上記の所望の性質・状態による定義については、当技術分野において一般的に使用されているものではなく、出願時の技術常識を勘案してもそのような性質・状態を有する電池セパレーターの範囲を具体的に特定できないから、請求の範囲10～11は、PCT6条における明確性の要件も欠いている。

よって、請求の範囲1～11は、所望の性質・状態による定義（「厚み均一性」、「請求の範囲1で定義された、電子顕微鏡を用いたフィルムの縦及び横方向に沿った断面観察での所定の多孔構造」、「バブルポイント法及び水銀圧入法でそれぞれ測定した平均孔径」、「フィルム断面の電子顕微鏡観察から求めたフィルム厚み方向の最大孔径及び厚み方向に垂直な方向の最大孔径」、「透湿度」、「引張強度」及び「耐水圧」）を考慮することなく、国際調査を行った。